

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-138921

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) IntCl<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 F 1/06

B 2 2 F 1/00

G 1 1 B 5/706

X

H 0 1 F 1/06

S

審査請求 未請求 請求項の数55 F D (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平7-113713

(22) 出願日 平成7年(1995)4月14日

(31) 優先権主張番号 特願平6-101877

(32) 優先日 平6(1994)4月14日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-89910

(32) 優先日 平6(1994)4月27日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-162645

(32) 優先日 平6(1994)6月20日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 岸本 幹雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 神崎 壽夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 北畑 慎一

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高岡 一春

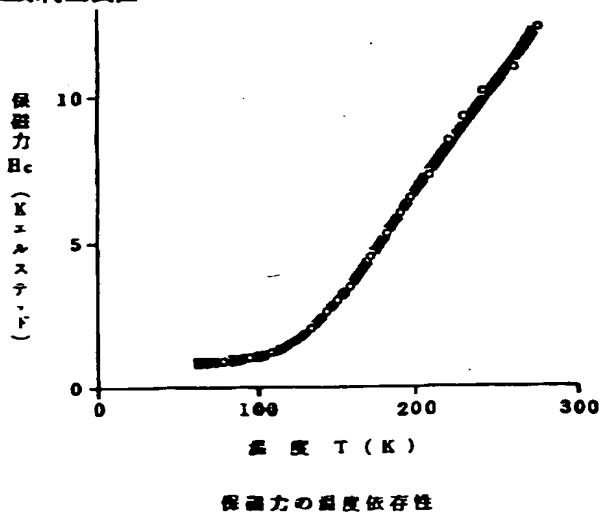
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性粉末およびその製造方法、並びにこの製造方法で得られた磁性粉末を用いた磁気記録媒体とこの磁気記録媒体の記録再生方法および記録再生装置

(57) 【要約】

【目的】 下記の構成により飽和磁化の劣化が極めて少ない耐食性に優れたMnBi磁性粉末を得、このMnBi磁性粉末を使用することにより一度記録すると書き換えできない磁気記録媒体を得るとともに、このような特性の磁気記録媒体の記録再生方法および記録再生装置を得る。

【構成】 粒子径が50～300メッシュのMn粉末およびBi粉末を、MnおよびBiの含有量がモル比で45：55から65：35となるように予め混合した後、この混合物をプレス成型し、非酸化性あるいは還元性雰囲気中、Biの融点以下の温度で加熱反応させて得られるMnBi磁性粉末とその製造方法、並びに得られたMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体とこの磁気記録媒体の記録再生方法および記録再生装置



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 MnBiを主体とする磁性粉末において、磁性粉末の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $3000\sim15000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $50\sim1000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁化量が $20\text{emu/g}\sim60\text{emu/g}$ であって、温度 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の環境下に7日間放置したときの磁化量の減少割合が $40\%$ 以下、金属Biの量が、式

$$\text{金属Bi} / (\text{MnBi} + \text{金属Bi}) < 0.5$$

(但し、金属Biは、BiのX線回折ピークにおける(012)面からのピーク面積であり、MnBiは、MnBiのX線回折ピークにおける(101)面からのピーク面積である。)で表される量であることを特徴とする磁性粉末

【請求項2】 MnBiを主体とする磁性粉末が、磁性粒子に対して $1\sim50$ 重量%の無機物の被膜を形成させた磁性粉末である請求項1記載の磁性粉末

【請求項3】 無機物の被膜が、MnおよびBiの酸化物あるいは水酸化物で、MnとBiの酸化物あるいは水酸化物の割合がMnとBiの原子比(Mn/Bi)で表して2以上である請求項2記載の磁性粉末

【請求項4】 Mnの酸化物が、Mnの酸化物を $\text{MnO}_x$ で表したときMnとOとの原子比率 $x$ が $1 \leq x \leq 3.5$ であり、Biの酸化物が、Biの酸化物を $\text{BiO}_x$ で表したときBiとOとの原子比率 $x$ が $1.5 \leq x \leq 2.5$ である請求項3記載の磁性粉末

【請求項5】 Mnの酸化物を $\text{MnO}_x$ で表したときMnとOとの原子比率 $x$ が2の成分の含有量が、Mn酸化物あるいはMn水酸化物中 $50$ 原子%以上である請求項4記載の磁性粉末

【請求項6】 Mnの酸化物を $\text{MnO}_x$ で表したときMnとOとの原子比率 $x$ が2の成分が、主として $\beta\text{-MnO}_2$ である請求項5記載の磁性粉末

【請求項7】 無機物の被膜が、チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マグネシウム、鉛、リンから選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項2記載の磁性粉末

【請求項8】 無機物の被膜が、MnおよびBiの酸化物あるいは水酸化物と、チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マグネシウム、鉛、リンから選ばれる少なくとも1種の酸化物とからなる被膜である請求項2記載の磁性粉末

【請求項9】 チタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、マグネシウム、鉛、リンから選ばれる少なくとも1種の酸化物の含有量が、MnBiに対して $2\sim50$ 原子%である請求項7または請求項8記載の磁性粉末

【請求項10】 MnBiに対してさらにニッケル、アルミニウム、銅、白金、亜鉛、鉄から選ばれる少なくとも

も1種の元素を $0.6\sim5.0$ 原子%含有させた請求項1または請求項2記載の磁性粉末

【請求項11】 粒子径が $50\sim300$ メッシュのMnまたはMnを主体とする粉末およびBiまたはBiを主体とする粉末を、MnおよびBiの含有量がモル比で $45:55$ から $65:35$ になるように予め混合した後、この混合物を成型し、非酸化性あるいは還元性雰囲気中、Biの融点以下の温度で加熱反応させることを特徴とするMnBiの製造方法

10 【請求項12】 請求項11で得られるMnBiを、さらに非酸化性雰囲気中で粉砕して微粒子化することを特徴とするMnBiを主成分とする磁性粉末の製造方法

【請求項13】 請求項12で得られるMnBiを主体とする磁性粉末を、さらに酸素を含有する雰囲気中で加熱処理することを特徴とする磁性粉末の製造方法

【請求項14】 加熱処理温度が、 $20\sim250^\circ\text{C}$ である請求項12記載の磁性粉末の製造方法

【請求項15】 請求項12で得られるMnBiを主体とする磁性粉末を、さらに酸素を含有する雰囲気中および非酸化性雰囲気中で加熱処理することを特徴とするMnBiを主成分とする磁性粉末の製造方法

【請求項16】 酸化性雰囲気中での加熱処理温度が $20\sim250^\circ\text{C}$ で、非酸化性雰囲気中での加熱処理温度が $200\sim400^\circ\text{C}$ である請求項15記載の磁性粉末の製造方法

【請求項17】 磁性層中に、MnBiを主体とする磁性粉末を $5\sim60$ 容量%含有させ、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $5000\sim16000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $100\sim1500\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁束密度が $500\sim2500\text{G}$ 、長手方向の角形が $0.60\sim0.95$ であって、温度 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の環境下に7日間放置したときの磁束密度の減少割合が $50\%$ 以下であることを特徴とする磁気記録媒体

【請求項18】 磁性層中に、MnBiを主体とする平均粒子径が $0.1\sim20\mu\text{m}$ の磁性粉末を含有させ、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $5000\sim16000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $100\sim1500\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁束密度が $500\sim2500\text{G}$ 、長手方向の角形が $0.60\sim0.95$ であって、温度 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ の環境下に7日間放置したときの磁束密度の減少割合が $50\%$ 以下であることを特徴とする磁気記録媒体

【請求項19】 低温で冷却して消磁した後、 $300\text{K}$ において $1500\text{Oe}$ の磁場を印加したときの磁束密度の大きさが、 $300\text{K}$ における飽和磁束密度の $50\%$ 以上である請求項17または請求項18記載の磁気記録媒体

【請求項20】 磁性層の厚さが $3\sim30\mu\text{m}$ である請

求項 17 または請求項 18 記載の磁気記録媒体

【請求項 21】 磁性層中に、さらに添加剤として、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チアゾール、アンモニウム塩または有機ホスホニウム化合物からなる塩基性官能基を有する添加剤を含ませた請求項 17 または請求項 18 記載の磁気記録媒体

【請求項 22】 磁性層が、MnBi を主体とする磁性粉末を含有する磁性層と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末を含有する磁性層とを積層形成した磁性層である請求項 17 または請求項 18 記載の磁気記録媒体

【請求項 23】 MnBi を主体とし、平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下、 $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した保磁力が  $300 \text{ K}$  において  $3000 \sim 15000 \text{ Oe}$  で  $80 \text{ K}$  において  $50 \sim 10000 \text{ Oe}$ 、 $300 \text{ K}$  において  $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した磁化量が  $20 \text{ emu/g} \sim 60 \text{ emu/g}$  である磁性粉末を含有する磁性層と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末であって、 $300 \text{ K}$  で測定した保磁力が  $250 \sim 30000 \text{ Oe}$  の磁性粉末を含む磁性層とを積層形成したことを特徴とする磁気記録媒体

【請求項 24】 積層形成した磁性層全体の厚さが  $4 \sim 30 \mu\text{m}$  で、上下各磁性層の厚さがともに  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  である請求項 22 または請求項 23 記載の磁気記録媒体

【請求項 25】 磁性層が、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末と、MnBi 磁性粉末とを含有する磁性層である請求項 17 または請求項 18 記載の磁気記録媒体

【請求項 26】 磁性層中に、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末であって、 $300 \text{ K}$  で測定した保磁力が  $250 \sim 30000 \text{ Oe}$  の磁性粉末と、MnBi を主体とし、平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下、 $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した保磁力が  $300 \text{ K}$  において  $3000 \sim 15000 \text{ Oe}$  で  $80 \text{ K}$  において  $50 \sim 10000 \text{ Oe}$ 、 $300 \text{ K}$  において  $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した磁化量が  $20 \text{ emu/g} \sim 60 \text{ emu/g}$  である磁性粉末とを含有させたことを特徴とする磁気記録媒体

【請求項 27】 磁性層の同一トラック上に異なる 2 種の信号が記録されている請求項 17、請求項 18、請求項 19、請求項 20、請求項 21、請求項 22、請求項

23、請求項 24、請求項 25 または請求項 26 記載の磁気記録媒体

【請求項 28】 磁性層の表面あるいは磁性層と基体との間に、さらに撥水性樹脂からなる撥水層を設けた請求項 17、請求項 18、請求項 19、請求項 20、請求項 21、請求項 22、請求項 23、請求項 24、請求項 25、請求項 26 または請求項 27 記載の磁気記録媒体

【請求項 29】 磁気記録媒体が、カード状基板の片面または両面に磁性層を設けたカード状の磁気記録媒体である請求項 17、請求項 18、請求項 19、請求項 20、請求項 21、請求項 22、請求項 23、請求項 24、請求項 25、請求項 26、請求項 27 または請求項 28 記載の磁気記録媒体

【請求項 30】 磁性層がストライプ状の磁性層である請求項 29 記載の磁気記録媒体

【請求項 31】 ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末であって、 $300 \text{ K}$  で測定した保磁力が  $250 \sim 30000 \text{ Oe}$  の磁性粉末を含有する磁性層からなる磁気ストライプと、MnBi を主体とし、平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下、 $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した保磁力が  $300 \text{ K}$  において  $3000 \sim 15000 \text{ Oe}$  で  $80 \text{ K}$  において  $50 \sim 10000 \text{ Oe}$ 、 $300 \text{ K}$  において  $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した磁化量が  $20 \text{ emu/g} \sim 60 \text{ emu/g}$  である磁性粉末を含有する磁性層からなる磁気ストライプとが、カード状基板の表面または表裏両面に形成されていることを特徴とする磁気カード

【請求項 32】 MnBi を主体とし、平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下、 $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した保磁力が  $300 \text{ K}$  において  $3000 \sim 15000 \text{ Oe}$  で  $80 \text{ K}$  において  $50 \sim 10000 \text{ Oe}$ 、 $300 \text{ K}$  において  $16 \text{ KOe}$  の磁界を印加して測定した磁化量が  $20 \text{ emu/g} \sim 60 \text{ emu/g}$  である磁性粉末を含有する磁性層からなる磁気ストライプ上に、この磁気ストライプより広い面積でこの磁気ストライプを覆うようにガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末であって、 $300 \text{ K}$  で測定した保磁力が  $250 \sim 30000 \text{ Oe}$  の磁性粉末を含有する磁性層を設けた磁気カード

【請求項 33】 ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co 含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末および Fe を主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも 1 種の磁性粉末であって、 $300 \text{ K}$  で測定した保磁力が  $250 \sim 30000 \text{ Oe}$  の磁性粉末を含有する磁性層が、カード全面にわたって形成されている請求項 32 記載の磁気カード

【請求項34】 MnBiを主体とする磁性粉末を含んでなる磁性層を有し、書き換え不可能な部分と書き換え可能な部分とを有する磁気カード

【請求項35】 MnBiを主体とし、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下、16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000 $\sim$ 15000 $\phi$ eで80Kにおいて50 $\sim$ 10000 $\phi$ e、300Kにおいて16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した磁化量が20emu/g $\sim$ 60emu/gである磁性粉末を含有する磁性層と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、300Kで測定した保磁力が250 $\sim$ 30000 $\phi$ eの磁性粉末を含有する磁性層が積層された部分には書き換えできないデータが記録され、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、300Kで測定した保磁力が250 $\sim$ 30000 $\phi$ eの磁性粉末を含有する磁性層から成る部分には書き換えできるデータが記録されている請求項32、請求項33または請求項34記載の磁気カード

【請求項36】 磁性層の表面あるいは磁性層と基体との間に、さらに撥水性樹脂からなる撥水層を設けた請求項31、請求項32、請求項33、請求項34または請求項35記載の磁気カード

【請求項37】 磁気カードの片面が印刷面である請求項29、請求項30、請求項31、請求項32、請求項33、請求項34、請求項35または請求項36記載の磁気カード

【請求項38】 磁気カードの裏面に、さらにガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、300Kで測定した保磁力が250 $\sim$ 30000 $\phi$ eの磁性粉末を含有する磁性層を設けた請求項29、請求項30、請求項31、請求項32、請求項33、請求項34、請求項35または請求項36記載の磁気カード

【請求項39】 磁性層上に、さらに厚さが1 $\sim$ 10 $\mu$ mの非磁性層を設けた請求項29、請求項30、請求項31、請求項32、請求項33、請求項34、請求項35、請求項36、請求項37または請求項38記載の磁気カード

【請求項40】 磁気ストライプ上に記録されているトラックの本数が2本以上である請求項29、請求項30、請求項31、請求項32、請求項33、請求項34、請求項35、請求項36、請求項37、請求項38または請求項39記載の磁気カード

【請求項41】 磁気カードの適宜位置に他の磁気カードと区別するための識別子が付されている請求項29、請求項30、請求項31、請求項32、請求項33、請求項34、請求項35、請求項36、請求項37、請求項38、請求項39または請求項40記載の磁気カード

【請求項42】 識別子が潜像マークである請求項41記載の磁気カード

【請求項43】 磁性層中に、MnBiを主体とする磁性粉末を5 $\sim$ 60容量%含有させ、16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて5000 $\sim$ 160000 $\phi$ eで80Kにおいて100 $\sim$ 15000 $\phi$ e、300Kにおいて16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した磁束密度が500 $\sim$ 2500G、長手方向の角形が0.60 $\sim$ 0.95である磁気記録媒体を、低温に冷却して消磁状態にし、その後に磁気ヘッドを用いて信号を記録することを特徴とする磁気記録媒体の記録方法

【請求項44】 磁気記録媒体が磁気カードである請求項43記載の磁気記録媒体の記録方法

【請求項45】 磁気記録媒体を低温に冷却して消磁状態にする際、磁気記録媒体を低温に冷却した状態あるいは冷却後直ちに、さらに磁性層に交番磁界を印加して消磁状態にする請求項43または請求項44記載の磁気記録媒体の記録方法

【請求項46】 磁性層中に、MnBiを主体とする磁性粉末を5 $\sim$ 60容量%含有させ、16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて5000 $\sim$ 160000 $\phi$ eで80Kにおいて100 $\sim$ 15000 $\phi$ e、300Kにおいて16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した磁束密度が500 $\sim$ 2500G、長手方向の角形が0.60 $\sim$ 0.95である磁気記録媒体を、消磁状態にし、その後に磁気ヘッドを用いて信号を記録し、信号を記録した後磁性層に交番磁界を印加して信号を安定化し、しかる後磁気ヘッドを用いて記録信号を再生することを特徴とする磁気記録媒体の記録再生方法

【請求項47】 印加して信号を安定化する交番磁界の強度が3000 $\sim$ 100000 $\phi$ eである請求項46記載の磁気記録媒体の記録再生方法

【請求項48】 MnBiを主体とし、平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下、16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000 $\sim$ 150000 $\phi$ eで80Kにおいて50 $\sim$ 100000 $\phi$ e、300Kにおいて16K $\phi$ eの磁界を印加して測定した磁化量が20emu/g $\sim$ 60emu/gである磁性粉末を含有する磁性層と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、300Kで測定した保磁力が250 $\sim$ 30000 $\phi$ eの磁性粉末を含む磁性層とを積層形成した磁気記録媒体の上下磁性層にまず第1の信号を記録し、しかる後第1の信号と

は異なる第2の信号を第1の信号を記録したトラックの一部分あるいは全体に重なるように記録することとを特徴とする磁気記録媒体の記録方法

【請求項49】 MnBiを主体とし、平均粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $3000\sim 15000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $50\sim 10000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁化量が $20\text{emu/g}\sim 60\text{emu/g}$ である磁性粉末を含有する磁性層と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、 $300\text{K}$ で測定した保磁力が $250\sim 30000\text{Oe}$ の磁性粉末を含む磁性層とを積層形成した磁気記録媒体の上下磁性層にまず第1の信号を記録し、しかる後第1の信号とは異なる第2の信号を第1の信号を記録したトラックの一部分あるいは全体に重なるように記録して、第1の信号をMnBiを主体とし、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $3000\sim 150000\text{Oe}$ で $30\text{K}$ において $50\sim 10000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁化量が $20\text{emu/g}\sim 60\text{emu/g}$ である磁性粉末を含有する磁性層に記録し、第2の信号をガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、 $300\text{K}$ で測定した保磁力が $250\sim 30000\text{Oe}$ の磁性粉末を含む磁性層に記録することとを特徴とする磁気記録媒体の記録方法

【請求項50】 磁性層中に、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末およびFeを主成分とする金属磁性粉末の中から選ばれる少なくとも1種の磁性粉末であって、 $300\text{K}$ で測定した保磁力が $250\sim 30000\text{Oe}$ の磁性粉末と、MnBiを主体とし、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $3000\sim 150000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $50\sim 10000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁化量が $20\text{emu/g}\sim 60\text{emu/g}$ である磁性粉末とを含有させた磁気記録媒体に、まず第1の信号を記録し、しかる後第1の信号とは異なる第2の信号を、第1の信号を記録したトラックの一部分あるいは全体に重なるように2種類の信号を記録することとを特徴とする磁気記録媒体の記録方法

【請求項51】 磁性層中に、MnBiを主体とする磁性粉末を $5\sim 60$ 容量%含有させ、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $5000\sim$

$160000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $100\sim 15000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁束密度が $500\sim 2500\text{G}$ 、長手方向の角形が $0.60\sim 0.95$ である磁気記録媒体に、信号を磁気記録し、磁気記録された信号を再生するに際し、磁気記録された信号を磁気ヘッドで再生する前に磁性層の保磁力より小さい直流あるいは交番磁界を磁性層に印加することとを特徴とする磁気記録媒体の再生方法

【請求項52】 磁性層の保磁力より小さい直流を磁性層に印加する手段が永久磁石である請求項51記載の磁気記録媒体の再生方法

【請求項53】 磁性層中に、MnBiを主体とする磁性粉末を $5\sim 60$ 容量%含有させ、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $5000\sim 160000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $100\sim 15000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁束密度が $500\sim 2500\text{G}$ 、長手方向の角形が $0.60\sim 0.95$ である磁気記録媒体に、信号を磁気記録し、磁気記録された信号を再生するに際し、磁性層の保磁力より小さいバイアス磁界を印加しながら信号を再生することとを特徴とする磁気記録媒体の再生方法

【請求項54】 磁性層中に、MnBiを主体とする磁性粉末を $5\sim 60$ 容量%含有させ、 $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $5000\sim 160000\text{Oe}$ で $80\text{K}$ において $100\sim 15000\text{Oe}$ 、 $300\text{K}$ において $16\text{KOe}$ の磁界を印加して測定した磁束密度が $500\sim 2500\text{G}$ 、長手方向の角形が $0.60\sim 0.95$ である磁気記録媒体に磁気記録された信号を磁気ヘッドにより再生する磁気記録媒体の再生装置において、磁気ヘッドの上流側に磁性層に対して磁性層の保磁力より小さい直流あるいは交番磁界を印加する磁界印加手段を設けたことを特徴とする磁気記録媒体の再生装置

【請求項55】 磁性層の保磁力より小さい直流を磁性層に印加する手段が永久磁石である請求項54記載の磁気記録媒体の再生装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はMnBi磁性粉末およびその製造方法、並びにこの製造方法で得られた磁性粉末を用いた磁気記録媒体とこの磁気記録媒体の記録再生方法および記録再生装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体は、記録再生が容易であるためビデオテープ、フロッピーディスク、クレジットカード、プリペイドカード等として広く普及している。ところが、記録再生が容易であるという特徴は、逆に、記録したデータが誤って消去されやすく、またデータの改ざんも容易に行えるという問題を発生させており、たとえば、磁気カードの場合、最近、各種ドアやハンドバツ

グ等を使用されるようになってきている強い磁界の磁石で消去されたり、磁気カードのデータが書き換えられて不正使用されるなどの事故や犯罪が多発している。

【0003】この対策として、たとえば、光カードのように、レーザ光により記録媒体に不可逆な変化を起こさせ、一度記録すると書き換えができない記録媒体や、データの改ざんが困難でセキュリティ性の高いICカードなどが提案されているが、光カードの場合は、光カードを記録、再生する光カード専用の高価な装置を新たに必要とし、また、ICカードでは半導体を使用するため高コストになるという難点があり、いずれも世界中に普及している磁気カードの記録、再生装置と代替するには至らず、未だ期待されているほど普及していない。

【0004】そのため、磁気カードの改ざんを防止する方策が種々提案され、たとえば、磁気カードにホログラム印刷や高度な印刷技術を駆使した印刷を施すことが行われているが、この方法ではカードの外見上の偽造を防止する点では効力を発揮することができても、磁気カードの磁気ストライプに書き込まれているデータの改ざんに対しては、この改ざんが、たとえば、不正な手段で入手した正規のクレジットカードに、他人のクレジットカードから読み取ったデータを書き込むなどの方法で行われ、書き込まれたデータが正規のものであるため、これを防止することができない。

【0005】これに対し、MnBi磁性粉末を記録素子として使用する磁気記録媒体は、一旦記録すると室温では容易に書き換えができないという特徴を有することが知られており（特公昭52-46801号、特公昭54-19244号、特公昭54-33725号、特公昭57-38962号、特公昭57-38963号、特公昭59-31764号）、特に、磁気カード用のリーダが世界の隅々まで普及している今日、データが誤って消去されたり、故意に書き換えられるなどの事故や犯罪が多発しているクレジットカード、プリペイドカードなどにおいて、事故や不正使用を防止できるものとして注目されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この種のMnBi磁性粉末は、本質的に潮解性をもった磁性粉末で、高温、高湿下に長時間保持すると腐食、分解して飽和磁化が劣化する欠点を有し、この欠点を補うため、MnBi磁性粉末を緻密な結合剤樹脂でくるんだり、また気化性の防錆剤を磁性層中に含ませるなどの方法（特公昭60-57127号、特公昭61-41048号）が試みられているが、これらの方法では、分子状態に近い水蒸気に対する遮断効果が小さく、徐々に水分子が磁性層中に浸入していくのを十分に防止することができないため、未だ十分な効果が得られていない。

【0007】また、MnBi磁性粉末の構成元素の一つであるMnの酸化物であるMnO<sub>2</sub>は本来安定な酸化物

であるため、このMnO<sub>2</sub>の均一な被膜を形成すれば耐食性を改善できることが考えられるが、通常MnO<sub>2</sub>を形成するためには酸化性雰囲気下で高温に加熱する必要があるが、磁気記録用の微粒子磁性粉末を酸化性雰囲気下で高温に加熱すると飽和磁化が著しく低下してしまう。さらに、MnBiを酸化処理すると当然にMnの酸化物と同時にBiの酸化物が生成され、また、MnとBiが金属間化合物であるMnBiとして存在している間は通常的环境下で比較的安定であるものが、水分が存在するとMnとBiに分解してMnとBiの酸化物が生成され、これらのMnとBiの酸化物が生成されると、局部電池が生じて水分の存在下でさらに分解、腐食が加速されるため、MnO<sub>2</sub>被膜形成による安定化をMnBi磁性粉末に適用することは極めて難しい。

【0008】この発明は、かかる現状に鑑み種々検討を行った結果なされたもので、MnBi磁性粉末を特定の温度と雰囲気下で加熱処理させることにより、MnBi磁性粉末の表面近傍にのみ特定構造のMn酸化物を優先的に形成して、耐食性に優れたMnBi磁性粉末を提供しようとするものであって、飽和磁化の劣化が極めて少ない耐食性に優れたMnBi磁性粉末の提供を第1の目的とし、このような耐食性に優れたMnBi磁性粉末の製造方法を提供することを第2の目的とするものである。また、第3の目的は、このMnBi磁性粉末に適した結合剤樹脂添加剤を用いた磁気記録媒体を提供することであり、第4の目的は、この磁気記録媒体を用いて、一度記録すると書き換えできない磁気カードを提供することである。さらに、第5の目的は、このようなMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体と通常の磁気記録媒体とを組み合わせる使用することにより、新規な特性をもった磁気記録媒体を提供することであり、第6の目的は、このようなユニークな特性をもった磁気記録媒体の記録再生方法およびそのための装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明の磁性粉末は、MnBiを主体とする磁性粉末において、磁性粉末の平均粒子径が、1μm以上20μm以下、16KOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000~15000Oeで80Kにおいて50~10000e、300Kにおいて16KOeの磁界を印加して測定した磁化量が20emu/g~60emu/gであって、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間放置したときの磁化量の減少割合が40%以下、金属Biの量が、式

$$\text{金属Bi} / (\text{MnBi} + \text{金属Bi}) < 0.5$$

（但し、金属Biは、BiのX線回折ピークにおける（012）面からのピーク面積であり、MnBiは、MnBiのX線回折ピークにおける（101）面からのピーク面積である。）で表される量であるMnBi磁性粉

11

末であり、さらにその磁性粒子の表面近傍に無機物の被膜を形成したMnBi磁性粉末である。

【0010】また、このようなMnBi磁性粉末の製造方法は、粒子径が50～300メッシュのMn粉末またはMnを主体とする粉末およびBiまたはBiを主体とする粉末を、MnおよびBiの含有量がモル比で45：55から65：35になるように予め混合した後、この混合物をプレス成型し、非酸化性あるいは還元性雰囲気中、Biの融点以下の温度で加熱反応させてMnBiとし、次いでこのMnBiを非酸化性雰囲気中で粉砕し微粒子化して行われ、さらに、このようにして得られた磁性粉末を、酸素を含有する雰囲気中で加熱処理し、またさらに酸素を含有する雰囲気および非酸化性雰囲気中で加熱処理している。

【0011】さらに、この発明の磁気記録媒体は、上記のMnBi磁性粉末を磁性層中に含有させて、16Koeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて5000～16000Oeで80Kにおいて100～15000Oe、300Kにおいて16Koeの磁界を印加して測定した磁束密度が500～2500G、長手方向の角形が0.60～0.95であって、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間放置したときの磁束密度の減少割合が50%以下である磁気記録媒体であり、塩基性官能基を有する結合剤樹脂や塩基性官能基を有する添加剤を磁性層中にさらに含有させた磁気記録媒体である。また、磁性層の表面あるいは磁性層と基体との間に撥水層を設けた磁気記録媒体であり、上記のMnBi磁性粉末とともに通常の磁性粉末を用いた磁性層を有する磁気記録媒体であって、これらの磁気記録媒体を磁気カードとしたものである。

【0012】また、この発明の磁気記録媒体記録再生方法は、上記の磁気記録媒体を低温に冷却して消磁状態にし、その後磁気ヘッドを用いて信号を記録再生し、さらに、磁気記録媒体を低温に冷却して消磁状態にする際、磁気記録媒体を低温に冷却した状態あるいは冷却後直ちに、磁性層に交番磁界を印加して消磁状態にする記録再生方法である。

【0013】さらに、この発明の磁気記録媒体記録再生装置は、上記の磁気記録媒体に磁気記録された信号を磁気ヘッドにより再生する磁気記録媒体再生装置の磁気ヘッドの上流側に、磁性層に対して磁性層の保磁力より小さい直流あるいは交番磁界を印加する磁界印加手段を設けた磁気記録媒体の再生装置である。

【0014】

【作用】この発明の磁性粉末は、MnBiを主体とする磁性粉末において、磁性粉末の平均粒子径が0.1μm以上20μm以下、16Koeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000～15000Oeで80Kにおいて50～1000Oe、300Kにおいて16Koeの磁界を印加して測定した磁化量が20emu

12

u/g～60emu/gであって、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間放置したときの磁化量の減少割合が40%以下、金属Biの量が、式  

$$\text{金属Bi} / (\text{MnBi} - \text{金属Bi}) < 0.5$$

(但し、金属Biは、BiのX線回折ピークにおける(012)面からのピーク面積であり、MnBiは、MnBiのX線回折ピークにおける(101)面からのピーク面積である。)で表される量であるMnBi磁性粉末であり、さらにその磁性粒子の表面近傍に無機物の被膜を形成したMnBi磁性粉末であって、その製造方法は、粒子径が50～300メッシュのMn粉末またはMnを主体とする粉末およびBiまたはBiを主体とする粉末を、MnおよびBiの含有量がモル比で45：55から65：35になるように予め混合した後、この混合物をプレス成型し、非酸化性あるいは還元性雰囲気中、Biの融点以下の温度で加熱反応させてMnBiとし、次いでこのMnBiを非酸化性雰囲気中で粉砕し微粒子化して行われ、さらに、このようにして得られた磁性粉末を、酸素を含有する雰囲気中で加熱処理し、またさらに酸素を含有する雰囲気および非酸化性雰囲気中で加熱処理しているため、耐食性が著しく向上され、飽和磁化の劣化が極めて少ない。

【0015】また、このようなMnBiを主体とする磁性粉末を磁性層中に含有させて、16Koeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて5000～16000Oeで80Kにおいて100～15000Oe、300Kにおいて16Koeの磁界を印加して測定した磁束密度が500～2500G、長手方向の角形が0.60～0.95であって、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間放置したときの磁束密度の減少割合が50%以下である磁気記録媒体、さらに、磁性層中に塩基性官能基を有する結合剤樹脂や塩基性官能基を有する添加剤を磁性層中にさらに含有させ、また、磁性層の表面あるいは磁性層と基体との間に撥水層を設け、さらには、上記のMnBi磁性粉末とともに通常の磁性粉末を用いた磁性層を有する磁気カードなどの磁気記録媒体は、一度記録すると室温では容易に消去されない特徴を有し、磁気カードにおいて大問題であった改ざんを防止することができるとともに、高温、高湿下に長期間保存しても飽和磁化の劣化が極めて少ない。

【0016】さらに、この発明の磁気記録媒体は、室温では保磁力が10000Oe程度以上と極めて高いが、100K程度以下の温度では保磁力が1500Oe程度以下に低くなるという特異な性質を示すため、磁気記録媒体を100K程度以下の低温に冷却して消磁状態にし、その後室温で、磁気ヘッドを用いて信号を記録して、室温では記録データを容易に書き換えできないようにすることができる。また、磁気記録媒体再生装置の磁気ヘッドの上流側に、磁性層に対して磁性層の保磁力より小さい直流あるいは交番磁界を印加する磁界印加手段

を設けた磁気記録媒体の再生装置を用いて記録再生することにより、この磁気記録媒体のデータをコピーした改ざん磁気記録媒体のデータは再生できず、真正の磁気記録媒体のデータのみを再生できるようにすることができる。

【0017】以下、この発明について詳細に説明する。まず、MnBi磁性粉末は、その一例の保磁力の温度依存性を示す図1から明らかなように、室温では保磁力が約12000Oeと高いが、温度が下がると低下し100Kでは1500Oe以下となる。従って、この性質を利用して低温に冷却することにより消磁することができ、消磁後は室温で容易に磁化することができる。

【0018】また、このMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線を示す図2から明らかなように、低温で冷却して消磁状態にすると、室温で2000Oe程度の低い磁界で容易に磁化することができる。しかしながら、この磁気記録媒体は一度磁化すると14000Oe程度の高い保磁力を示すようになり、その後のデータの消去や書き換えがほとんど不可能になる。

【0019】図3はこのような磁気記録媒体を用いた磁気カードの消去特性を例示したもので、通常の磁気カードでは1000Oe程度の磁界を印加するとほぼ完全に消磁されて、再生出力はほぼゼロになり、このことは通常の磁気カードのデータが容易に書き換えできることを示している。これに対し、MnBi磁性粉末を用いた磁気カードでは、5000Oe程度の磁界を印加しても出力は30%程度しか減少せず、また8000Oe程度の磁界を印加しても、出力はまだ50%程度残っており、このことは一度データを記録すると、書き換えることが極めて困難であることを示している。

【0020】この発明のMnBi磁性粉末は、粉末冶金法、アーク炉溶解法、高周波溶解法、熔融急冷法等によりMnBiインゴットとし、これを粉砕して製造され、たとえば、粉末冶金法で製造する場合、インゴットを作製する工程、これを粉砕する工程および安定化処理工程に分けて下記のようにして製造される。なお、必ずしも粉砕法によらずMnBi磁性粉末としてもよい。

【0021】まず、インゴットの作製は、50～300メッシュのMn粉およびBi粉を十分に混合し、これを加圧プレスして成型体とし、インゴットが作製される。なお、この混合は不活性雰囲気中で行うことが好ましいが、酸化雰囲気中で混合しても構わない。

【0022】Mn粉およびBi粉を混合する場合、その比率(Mn/Bi)はモル比で45:55から65:35の範囲にするのが好ましく、Biに比べてMnを多くすると、MnBi磁性粉末としたときその表面にMnの酸化物や水酸化物を形成することにより、MnBi磁性粉末の耐食性が向上されて良質な磁性粉末が得られる。このためBiに比べてMnを多くするのがより好ましい。

【0023】ここで、使用されるMn粉およびBi粉としては、不純物の含有量が少ないものを使用するのが好ましいが、磁気特性を調整するときは、これにNi、Al、Cu、Pt、Zn、Feなどの金属を添加して使用される。このような金属を添加する場合、その添加量は、MnBiに対して0.6原子%より少なくても磁気特性を良好に制御することができず、5.0原子%より多いとMnBiの結晶構造自体が損なわれてMnBi本来の特性を発揮することができなくなるため、0.6～5.0原子%の範囲内となるようにするのが好ましい。また、これらの添加方法としては、予めMnとこれらの元素との合金を作っておくことが好ましい。

【0024】また、このMn粉およびBi粉としては、予め粉砕してあったものを用いてもよいし、フレークあるいはショット等の塊を粉砕により微粉化して用いてもよい。焼結反応により合成する場合には、MnとBiの接触界面を通しての拡散反応によりMnBiが生成するため、Mn粉およびBi粉は50～300メッシュに微粉化したものを用いると生成反応がスムーズに進み、表面性に反応が大きく左右されるため、Mn粉およびBi粉表面の酸化被膜を除去しておくことが好ましい。このため、予め酸等によりMn粉およびBi粉表面をエッチングしたり、溶剤により脱脂するなど、粉末冶金法で行われている表面処理を施しておくことが好ましい。これらMn粉およびBi粉の混合は、自動乳鉢、ボールミル等任意の手段で行われる。

【0025】Mn粉およびBi粉を加圧プレスして成型体とする場合、加圧力は1～8t/cm<sup>2</sup>にするのが好ましく、このような加圧力で加圧プレスして成型体とすると、焼結反応が促進されて均一なインゴットが作製される。これに対し加圧力が低すぎるとMnBiインゴットの均一性が得られず、高すぎると加圧装置が高価となる割にMnBiインゴットの特性が向上されない。

【0026】得られた成型体は、ガラス容器あるいは金属容器に密封され、容器内は真空あるいは不活性ガス雰囲気として、熱処理中の酸化が防止される。不活性ガスとしては、水素、窒素、アルゴン等が使用されるが、コストの点から窒素ガスが最適なものとして使用される。このように成型体を密封した容器は、次いで、電気炉に入れられて260～271℃で2～15日間熱処理される。この熱処理は温度が低すぎると熱処理に時間がかかるとともに、得られるインゴットの磁化量が低くなり、また高すぎるとBiが融解して流出し、均一なインゴットが得られなくなるため、Biの融点直下で行うことが好ましい。

【0027】このようにして作製されたMnBiインゴットは取り出されて、予め自動乳鉢等により不活性ガス雰囲気中で粗粉砕され、粒子サイズが100～500μmに調整される。そして、ボールミル、遊星ボールミル等を用いたボールの衝撃を利用した湿式粉砕、あるいは



ジェットミル等の乾式粉碎により粒子間や容器の壁への粒子の衝突による衝撃により微粒子化される。

【0028】このボールの衝撃を利用した粉碎においては、粉碎が進むにつれて、ボールの径を段階的に小さくして粉碎すると、より粒子径の均一な磁性粉末が得られる。元々、MnBiは六方晶構造を有するために、劈開する性質を示し、このために高いエネルギーをかけて粉碎する必要はない。湿式粉碎の場合の液体としては有機溶媒を使用することが好ましく、さらに有機溶媒としてはトルエン等の非極性用溶媒を使用し、あらかじめ溶媒中の溶存水分を除去しておくことが好ましい。一方、乾式粉碎の場合には、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。この非酸化性雰囲気としては、真空あるいは窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気が好適なものとして用いられる。

【0029】このようにして得られるMnBi磁性粉末の平均粒子径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲にあり、粉碎条件により粒子径をコントロールできる。粒子径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、最終的に得られる磁性粉末の飽和磁化が低下してしまい、また $20\mu\text{m}$ を超えると、磁性粉末の保磁力が十分な大きさとならず、また最終的に得られる磁気記録媒体の表面平滑性が低下し、十分な記録が行えない。

【0030】以上の工程により、 $16\text{kOe}$ の磁界を印加して測定した保磁力が $300\text{K}$ において $3000\sim15000\text{Oe}$ の範囲に、 $80\text{K}$ において $50\sim1000\text{Oe}$ の範囲にあり、かつ $300\text{K}$ において $16\text{kOe}$ の磁界を印加して測定した飽和磁化量が、 $20\sim60\text{emu/g}$ の範囲にあるMnBi磁性粉末が得られる。

【0031】しかしながら、このような方法で作製されたMnBi磁性粉末は、化学的に不安定であり、高温、高湿下に長時間保持すると腐食が進行し、飽和磁化が劣化する問題があるため、以下のような安定化するための処理が行われる。

【0032】MnBi磁性粉末の安定化処理方法としては、大きく分けてMnBi磁性粉末の表面近傍に、MnBi磁性粉末自身が有するMnあるいはBiを用いてこれらの金属の酸化物、水酸化物の被膜を形成する方法と、MnあるいはBiを用いてこれらの金属の窒化物あるいは炭化物等の被膜を形成する方法、MnBi磁性粉末に直接、あるいは前述の被膜を形成した上にさらにチタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、カーボンなどの無機物の被膜を形成させる方法などがある。これらの方法はいずれもMnBi磁性粉末の表面に無機物の被膜を形成するものであるが、MnBi磁性粉末の表面に界面活性剤などの有機物の被膜を形成することも有効である。

【0033】このような安定化処理方法において、無機物の被膜を形成するものとして、MnBi磁性粉末の表面近傍に、MnBi磁性粉末自身が有するMnあるいは

Biを用いてこれらの金属の酸化物、あるいは水酸化物の被膜を形成する方法があり、以下その代表的なものとして、酸素を利用して酸化物の被膜を形成する方法について説明する。

【0034】まず、第1段階処理のMnBi磁性粉末の表面にMnおよびBiの酸化物の被膜を形成させる工程は、温度が $20\sim150^\circ\text{C}$ の範囲で、酸素含有雰囲気で加熱処理される。

【0035】熱処理雰囲気としては、一定量の酸素を含有する不活性ガスが好ましく、酸素を $100\text{ppm}$ から $10000\text{ppm}$ 程度含有する窒素ガスやアルゴンガス中で加熱することが好ましい。空気中で加熱することも可能であるが、空気中では酸化反応が急激に進行し易く、均一な酸化被膜を得るためには微量の酸素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0036】また熱処理時間としては $0.5$ 時間から $40$ 時間程度が適当で、温度が低いほど長時間熱処理することが好ましい。この熱処理によりMnBi磁性粉末の表面には $\text{MnO}_x$  ( $1\leq x\leq 3.5$ )で表されるMnの酸化物および $\text{BiO}_x$  ( $1.5\leq x\leq 2.5$ )で表されるBiの酸化物が形成される。

【0037】MnBi磁性粉末は、本来MnとBiがモル比で $1:1$ で結合した金属間化合物であり、常識的にはMnと同時に等モル量のBiの酸化物が生成する。しかしながら本発明の熱処理を行うと、BiよりもMnの酸化物が優先的に生成する。この理由は明らかではないが、本発明のような緩やかな酸化条件で酸化すると、Biに比べて電極電位の低いMnがBiよりも優先的に酸化され、その結果、表面近傍では金属Biに比べて金属Mnが稀薄になり、MnBi磁性粉末は表面近傍でMnが稀薄になるため、磁性粒子内部では、MnとBiの濃度分布ができる限り緩やかになるように、粒子内部から表面に向かってMnが拡散し、拡散してきたMnもまた優先的に酸化される結果、表面近傍にはMn酸化物が優先的に形成されるためと思われる。

【0038】一方、MnBi磁性粉末を急激に酸化すると、Mnと同時にBiの酸化物も生成される。Mnの酸化物を優先的に形成させた磁性粉末と、Mnと同時にBiの酸化物も形成させた磁性粉末では、初期状態において飽和磁化にあまり差異は認められなくても、耐食性は著しく異なり、Mnの酸化物を優先的に形成させた磁性粉末は極めて優れた耐食性を示す。このように磁性粉末表面近傍に $\text{MnO}_x$ で表されるMnの酸化物が優先的に形成されていることは、X線光電子分光分析により明確に認められる。

【0039】上記の熱処理により、Mnの酸化物が優先的に生成されるが、同時にBiの酸化物もある程度生成される。このMnとBiの酸化物の割合はMnとBiの原子比(Mn/Bi)で表して2以上あることが好ましく、2以下の場合にはMn酸化物とBi酸化物が局部電

池を形成しやすく、耐食性が不十分となる。一方、MnとBiの酸化物の割合は大きい方が耐食性の面からは好ましいが、大きくするためには酸化の度合いを大きくする必要があり、その結果、飽和磁化の初期値が低下する傾向を示す。そこで通常は、MnとBiの酸化物の割合はMnとBiの原子比(Mn/Bi)で表して50以下程度にすることが好ましい。

【0040】前述したように、酸化の度合いを大きくするほど表面近傍に形成される酸化物被膜は厚くなり、耐食性は向上するが、飽和磁化の初期値が低下してしまう。この酸化物被膜の量は、磁性粒子に対して約1~50重量%である。この酸化物被膜の厚さを正確に測定することは一般に困難であるが、磁性粉末の飽和磁化で表して300Kにおいて20~60emu/gの範囲になるように調整することが好ましい。飽和磁化が20emu/gより小さい磁性粉末は、酸化物被膜の厚さが厚いため、耐食性は良好となるが、飽和磁化が低すぎて磁気記録媒体とした時の再生出力が小さくなる。また60emu/gより大きいと酸化物被膜の厚さが薄すぎて耐食性に劣る。

【0041】以上のような第1段階処理により、MnBi磁性粉末の耐食性は著しく向上するが、この状態の磁性粉末は触媒活性が極めて強く、磁気記録媒体では、磁性粉末を通常有機物である結合剤樹脂中に分散させて使用するため、このような触媒活性の強い磁性粉末が有機物である結合剤樹脂と接すると、その触媒性により結合剤樹脂が分解され、さらに分解した結合剤樹脂から生じた物質により磁性粉末が腐食する可能性がある。

【0042】そこで次に、第1段階処理により、MnBi磁性粉末の表面近傍にMnO<sub>x</sub>の被膜を形成した後、第2段階処理として、さらに不活性ガス中で熱処理して、このMnO<sub>x</sub>をMnO<sub>2</sub>に変換する。このMnO<sub>2</sub>は安定な酸化物であるが、酸化性雰囲気中で高温に加熱しないと生成せず、通常500℃以上の高温で加熱する必要がある。しかし酸化性雰囲気下でのこのような高温加熱は、磁性粉末の飽和磁化を著しく低下させてしまうだけでなく、磁性粉末が焼結凝集を引き起こす。

【0043】このような現状から、本発明者らは、種々検討を行った結果、磁性粉末表面に直接MnO<sub>2</sub>を形成させるのではなく、一度MnO<sub>x</sub>とした後、不活性ガス中で熱処理すると、比較的低温でMnO<sub>2</sub>に効率よく変換できることを見出した。すなわち、金属Mnから直接MnO<sub>2</sub>を形成させるのではなく、MnO<sub>x</sub>を経由させてMnO<sub>2</sub>を生成させると、比較的低温で緻密なMnO<sub>2</sub>被膜を形成させることが可能であることを発見した。

【0044】この熱処理温度としては、第1段階処理での熱処理温度よりも高いことが好ましく、通常200~400℃程度にするのが好ましい。温度が200℃より低いとMnO<sub>2</sub>への変換が不十分であり、400℃より

高いとMnBiがMnとBiに分解し易くなる。また不活性ガスとしては通常窒素ガスやアルゴンガスが使用されるが、真空中熱処理しても同じ効果が得られる。またさらにMnO<sub>2</sub>の構造としては、α型やβ型、さらにγ型が知られているが、触媒活性が最も小さいβ型にすることが好ましく、β型にするためには熱処理温度を300~400℃程度にすることが特に好ましい。

【0045】このような熱処理を施すことにより、MnBi磁性粉末の表面近傍には、主としてMnO<sub>2</sub>で表されるMnの酸化物被膜が形成される。このような被膜が形成されていることは、この磁性粉末をESCA(X線光電子分光分析)で測定することにより明瞭に認められ、ESCA分析チャートにおいてMnの4価のイオンの2p電子にもとづくピーク面積が、金属Mnの2p電子にもとづくピーク面積に比べて原子比で表すと0.5~50倍となる。またBiの酸化物被膜も同時に形成されるが、Mnの酸化物被膜が優先的に形成される結果、同じくESCAで測定すると、Mnイオンの2p電子にもとづくピーク面積が、Biイオンの4f電子にもとづくピーク面積に比べて原子比で表すと2倍以上となる。

【0046】なお上記の方法は、MnBi磁性粉末の耐食性を向上させるために、MnBi磁性粉末の表面にMnの酸化物を形成させるための基本的な方法を述べたものであり、水分を微量含有する雰囲気中で磁性粉末に熱処理を施すことにより、磁性粉末表面に水酸化物を形成することも、またさらに上記Mnの酸化物とさらに水酸化物を重合させて形成することも可能である。

【0047】このように熱処理により、MnBi磁性粉末表面に主としてMnO<sub>2</sub>で表されるMnの酸化物が優先的に形成され、保磁力、配向性など特性を劣化させることなく、耐食性に優れた磁性粉末を得ることができる。

【0048】このような処理を施した磁性粉末の飽和磁化は、初値で20~60emu/gを示し、この磁性粉末を温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間保持した後も、その劣化率は40%以下となる。またこのような優れた耐食性は、すでに述べたようにMnBiが本質的に有する潮解性が抑制され水分によるMnとBiへの分解が防止されるためであるが、この熱処理を施した磁性粉末をX線回折分析すると、MnとBiへの分解が防止されることを反映して、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間保持した後も金属Biの量が、金属Bi/(MnBi+金属Bi)で表して0.5以下となる。

【0049】その他、MnBi磁性粉末の表面に空化物あるいは炭化物の緻密な被膜を形成することによっても、耐食性は著しく向上し、空化物の被膜を形成するには、窒素やアンモニアガス雰囲気中、あるいは必要に応じてこれらのガスに水素を含ませた混合ガス中で加熱処理することにより形成することができる。また炭化物の

被膜を形成する場合には、一酸化炭素やメタンなどの炭素を含むガス雰囲気中、あるいは必要に応じてこれらのガスに水素を含ませた混合ガス中で加熱処理することにより形成することができる。加熱温度は通常300～400℃とすることが好ましい。

【0050】またMnやBiなどの窒化物や炭化物をCVD法や熱分解法などにより、気相から析出形成させることも可能である。さらに前述した酸化物被膜を形成させたMnBi磁性粉末表面に、さらにMnやBiなどの窒化物あるいは炭化物を新たに析出形成させるとさらに耐食性は向上する。

【0051】さらに、MnBi磁性粉末の表面にTi、Si、Al、Zr、Mg、Pb、Pなどの金属の無機物の被膜を形成させることによっても耐食性は向上し、緻密な被膜を形成できるこれらの金属の安定な無機物としては、酸化物が適している。

【0052】具体的には、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化鉛などがあり、これらの酸化物が2種類以上含まれる複合酸化物や固溶体、たとえば、ムライト、チタン酸アルミニウム、フォーステライト、コーディエライト、スピネルなども用いられる。またこれらの酸化物、複合酸化物、あるいは固溶体は、結晶状態でもアモルファス状態でも区別することなく用いることができる。

【0053】上記の酸化物、複合酸化物、あるいは固溶体でMnBi磁性粉末表面を被覆するには、通常粉末の表面改質に用いられている方法を適用できる。即ち、ゾル・ゲル法、沈殿法、マイクロカプセル化法などの液相法や、CVD法、熱分解法などの気相法あるいはメカノケミカル法が用いられる。

【0054】例えば、液相法で被膜を形成する場合には、MnBi磁性粉末をトルエンなどの有機溶剤に分散させた後、チタネート、シラン、シラザンなどの有機金属をこの分散液に添加して溶解させる。次にこの分散液に微量水を添加するか、あるいはあらかじめMnBi磁性粉末に水を付着させておくことにより、磁性粉末の表面でこれらの有機金属が加水分解を起こさせ、磁性粉末表面に吸着させる。次にこの磁性粉末を非酸化性ガス雰囲気あるいは微量酸素を含有する雰囲気中で加熱すると、磁性粉末表面に吸着していた有機金属が脱水縮合し、酸化チタンや酸化ケイ素などの酸化物被膜が形成される。

【0055】以上説明したように、MnBi磁性粉末の表面にMnやBiの酸化物、水酸化物被膜を形成することにより、またMnやBiの窒化物や炭化物被膜を形成することにより、さらにTi、Si、Al、Zr、Mg、Pb、Pなどの金属の無機物の被膜を形成させることにより、MnBi磁性粉末の耐食性は著しく向上させることができる。またこれらの無機物の被膜は、重量比で表してMnBiに対して2～50%となるよう形成させ

ることが好ましく、この量が少ないと耐食性が不十分となり、また多過ぎると飽和磁化が低下する。上記の範囲の無機物の被膜を形成させることにより、耐食性と磁気特性のバランスがとれた磁性粉を得ることができる。

【0056】このような方法により、磁性粉末の平均粒子径が0.1μm以上20μm以下の範囲にあり、かつ16kOeの磁界を印加して測定した保磁力が、300Kにおいて3000～15000Oeの範囲に、80Kにおいて50～10000Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化量が、20～60emu/gの範囲にあるMnBi磁性粉末が得られる。

【0057】また上記の方法により処理した磁性粉末は、優れた耐食性を示し、この磁性粉末を温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間保持した後でも、その劣化率は40%以下となる。さらに水分によるMnとBiへの分解が防止されることを反映して、この磁性粉末をX線回折分析すると、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間保持した後でも金属Biの量が、金属Bi/(MnBi+金属Bi)で表して0.5以下となる。さらにこの磁性粉末は、高温、高湿下で優れた耐食性を示すだけでなく、腐食性希塩である塩化ナトリウム水溶液や酢酸水溶液に浸漬しても、飽和磁化の劣化は少なく、極めて優れた耐食性を示す。

【0058】以上のようにして製造されたMnBi磁性粉末を用いる磁気記録媒体は、常法に準じて作製され、たとえば、MnBi磁性粉末を、結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散して磁性塗料を調製し、これを基体上に塗布、乾燥して磁性層を形成して作製される。

【0059】ここに用いる結合剤樹脂としては、一般に磁気記録媒体に用いられているものがいずれも使用され、たとえば、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラル樹脂、纖維素系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、イソシアネート化合物、放射線硬化型樹脂などが用いられる。

【0060】なお、MnBi磁性粉末は、すでに述べたように水分が存在すると腐食、分解しやすく、特に水分が酸性のときに腐食、分解が顕著になる。そこでMnBi磁性粉末を磁性層中に均一に分散させる場合は上記の結合剤樹脂で十分であるが、水分に対する安定性をさらに向上させる上で、上記の結合剤樹脂中に塩基性官能基を含ませることが好ましい。特に、MnBi磁性粉末は前述した処理を施すことにより、耐食性は向上するが、結合剤樹脂中にさらに塩基性官能基を含ませることにより、耐食性をさらに向上させることができる。この塩基性官能基としては、たとえば、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チアゾール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。

【0061】また磁性層中に塩基性官能基を含ませる手段として、塩基性官能基を有する添加剤を添加すること

も効果的である。この添加剤に含ませる塩基性官能基も、前記結合剤樹脂と同様に、イミン、アミン、アミド、チオ尿素、チアソール、アンモニウム塩またはホスホニウム化合物等が適している。

【0062】具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミンなどの脂肪族第一アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミンなどの脂肪族第二アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリドデシルアミンなどの脂肪族第三アミン、さらに脂肪族不飽和アミン、脂環式アミン、芳香族アミンなどが好適なものとして使用される。さらにSiやAl、Ti等のカップリング剤を各種のアミンで変性したものなども好適なものとして使用できる。

【0063】このような塩基性官能基を含有する添加剤の添加量は、一般的には多くなるほど耐食性向上に対する効果は大きい、多過ぎると磁性層の磁束密度が低下する。そこで、通常は磁性粉末に対して重量比で1~15%程度とすることが好ましいが、磁性層の磁束密度をさほど低下させることなく耐食性向上に効果の大きい範囲として、4~10重量%程度添加することが、特に好ましい。

【0064】有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなど従来汎用されている有機溶剤が単独でまたは2種以上混合して使用される。また前述した理由により、これらの有機溶剤中に溶存している水分はできる限り除去してから使用することが好ましく、また有機溶剤の中でも水を溶解しにくい非極性の溶剤を使用することがさらに好ましい。

【0065】なお、磁性塗料中には、通常使用されている各種の添加剤、例えば分散剤、潤滑剤、帯電防止剤などを任意に添加使用してもよいが、酸性の物質が存在するとMnBi磁性粉末が劣化し易くなる。従って、磁気記録媒体に通常使用されている酸性の潤滑剤は、できる限り添加量を少なくすることが耐食性の面からは好ましい。

【0066】磁性粉末の含有割合としては、磁性層中に占める磁性粉末の体積割合が5~60%になるようにする必要がある、この割合が小さいと磁気記録媒体にしたときの出力が低くなり、また同時に耐食性も低下する。このように磁性粉末の体積割合が小さすぎると、耐食性が低下する原因は不明であるが、塗膜中で結合剤樹脂の占有割合が大きくなりすぎると、かえって水分が浸透し

易くなり、耐食性が低下すると予想される。一方磁性粉末の体積割合が大きすぎると、磁性粉末の分散性が悪くなって磁性粉末の配向性が低下すると同時に、結合剤樹脂による磁性粉末の垂直効果が不十分になり、耐食性が低下する。このようにMnBi磁性粉末の塗膜中での占有体積割合は、通常の磁気記録媒体と同様に磁気特性や記録特性に影響を与えることの他に、この磁性粉末を用いた塗膜特有の問題点である耐食性にも影響を与える。したがって磁気特性や記録特性のみならず、耐食性にも優れた塗膜を得るには、磁性粉末の体積割合が5~60%になるように設計する必要がある、10~50%にすると耐食性の向上により効果があり、20~45%にすることが最も好ましい。

【0067】このように、MnBi磁性粉末を、結合剤樹脂、有機溶剤などとともに混合分散して磁性塗料を調製し、この磁性塗料をポリエステルフィルムなどの基体上に任意の塗布手段によって塗布し、乾燥して磁性層を形成する際、磁性塗料を基体上に塗布したのち、磁性層面に対して平行に磁界配向を行うのが好ましく、この磁界強度としては、500~3000Oe程度が好ましい。

【0068】このようにして、磁性層を形成すると、16kOeでの磁界を印加して測定した保磁力が、300Kの温度において5000~16000Oeの範囲に、80Kの温度において100~1500Oeの範囲にあり、かつ300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した磁束密度Bmが500~2500Gの範囲で、長手方向の角形Br/Bmが0.60~0.95である磁気記録媒体が得られる。

【0069】また磁気カードに適用する場合には、あらかじめ剥離層を塗布してある基体上に塗布する。なおこの剥離層としては、シリコン系樹脂など従来よりテープ、シール、シートなどの剥離層に用いられている表面活性の乏しい合成樹脂材料が使用できる。厚さとしては0.1~2.0μmが適当である。

【0070】またMnBi磁性粉末を含む磁性層の耐食性や耐薬品性をさらに向上させるには、この剥離層と磁性層との間にさらに撥水性樹脂からなる撥水層を設けることが好ましい。この撥水性樹脂としては、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エチン-ビニルアルコール系重合体、フッ素系樹脂またはフッ化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂等が使用できる。またこの撥水層の厚さとしては、0.5~10μmが好ましく、これより薄いと十分な撥水効果が得られず、一方厚すぎるとスペーシングロスが大きくなり、磁気記録媒体にしたときの出力が低下する。

【0071】このようにして作製された磁気記録媒体は、優れた耐食性を示し、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間放置したときの磁束密度の減少割合が50%以下となる。またさらに極めて厳しい腐食条件で

ある5%酢酸水溶液に24時間浸漬しても、磁束密度の減少割合は80%以下となる。さらに、この磁気記録媒体は、低温に冷却して消磁した後、300Kにおいて1500Oeの磁場を印加したときの磁束密度の大きさが、300Kにおける飽和磁束密度の50%以上となる。

【0072】このようなMnBi磁性粉末は、他の磁性粉末等と組み合わせて使用することももちろん可能で、組み合わせて使用することにより、MnBi磁性粉末の特性を活かした従来の磁気記録媒体にはないユニークな特性をもった磁気記録媒体を提供することが可能になる。

【0073】この場合、混合する磁性粉末としては、ガンマ酸化鉄磁性粉末、コバルト含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末あるいはFeを主体とする金属磁性粉末等、室温での保磁力が250~3000Oe程度のものが好ましく使用される。MnBi磁性粉末にこれらの磁性粉末を混合して使用する利点は、大きく分けて以下の4点である。

【0074】①これらの磁性粉末は一般にMnBi磁性粉末に比べて大きな飽和磁化を有するため、MnBi磁性粉末を単独で使用した場合に比べて磁気記録媒体の磁束密度が大きくなり、真出力が得られ易い。

②酸化物磁性粉末を混合する場合には、これらの磁性粉末には腐食の問題がないため、磁気記録媒体の耐食性がさらに向上する。

③MnBi磁性粉末と低保磁力の他の磁性粉末とを混合すると、データの改ざんが困難という特徴を維持して、データの書き込み電流値を低くすることが可能となる。

④後に詳細に説明するが、データを記録時に、同一ラック上に異なるデータを重ね書きし、再生時にフィルター等を通して、データを分離再生することにより、多重記録できる。

【0075】MnBi磁性粉末と前述した磁性粉末とを混合使用する場合でも、磁性塗料の調製は、MnBi磁性粉末を単独で使用する場合と基本的には変わるものではない。しかし磁性粉末の分散手段や磁界配向強度などは、混合する磁性粉末の種類や混合量によりある程度調整することが好ましい。MnBi磁性粉末とこれらの磁性粉末の混合割合としては、重量割合として1:9~7:3とすることが好ましく、MnBi磁性粉末と他の磁性粉末の混合割合がこの比率より多い場合は、MnBi磁性粉末を単独で用いる場合に比べて前記の利点が発揮されにくく、また少なすぎる場合は、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の最も大きな特徴である、一度データを記録すると容易に消去されない特徴が損なわれる。

【0076】さらに、磁気記録媒体として、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr

ーフェライト磁性粉末あるいはFeを主体とする金属磁性粉末等を用いた磁性層とを積層してもよく、このように積層することの利点は、基本的には前述のMnBi磁性粉末と他の磁性粉末とを混合して使用する場合と同様である。

【0077】特に、このように磁性層を積層した磁気記録媒体は、一つの磁気記録媒体上に書き換えできるデータと、一度データを書き込むと書き換えが極めて困難なデータの2種類のデータを書き込むことができるという特徴がある。

【0078】たとえば、MnBi磁性粉末を用いた磁性層をストライプ状に形成しておき、このストライプを覆うようにガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末あるいはFeを主体とする金属磁性粉末等を用いた磁性層を塗布すると、MnBi磁性粉末を用いた磁性層が積層されていない部分は、通常の磁気記録媒体と同様にデータの書き換えができる。しかしながら、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と他の磁性粉末を用いた磁性層が積層された部分には、データは容易に書き込むことができるものの、書き換えが極めて困難になる。このような特徴は、従来の磁気記録媒体では実現不可能であり、MnBi磁性粉末を用いてこのような構成とすることにより、初めて実現可能となるものである。

【0079】このように積層する場合の磁性層の厚さとしては、例えば磁気カードに適用する場合には、上下層ともに2~20 $\mu$ m程度とし、全体の厚さとして3~30 $\mu$ m程度とするのが好ましい。この厚さが薄すぎると出力が小さくなる結果、カードとしての信頼性が低くなる。逆に厚過ぎると、磁性層全体に均一に記録することが困難になり、データ再生時にエラーレートが増加する。なお、この場合も前述した撥水樹脂層を磁性層表面に形成したり、積層された2種類の磁性層の間に挿入するなど、前述した各種の手法を組み合わせて使用することが可能である。

【0080】このようにして形成される磁気記録媒体として、磁気カードを作製する場合は、あらかじめ剥離層を塗布してある基体ベースフィルム上に上記の磁性塗料を磁界配向しながら塗布し、乾燥する。また必要に応じて、このようにして作製した磁性層上に接着層を塗布する。この接着層としては、通常ウレタン樹脂、アクリル樹脂などの熱融着型の接着剤が好ましく使用されるが、イソシアネート硬化型、UV硬化型などの接着剤も使用可能である。またこの接着剤を使用しなくても磁性層の樹脂を利用してカード基板に熱融着させることも可能である。

【0081】また磁性層の耐食性や耐水性をさらに向上させる目的で、撥水層を設ける場合には、剥離層と磁性層との間にさらに撥水性樹脂からなる撥水層を設ける。この撥水層を用いる場合には、一般的な構成として基体

ベースフィルム、剝離層、撥水層、磁性層、接着層の構成となる。また剝離層と磁性層との間にさらにカラー層などの隠蔽層を形成するなど、磁気カードに通常用いられている手法を組み合わせて用いることももちろん可能である。

【0082】また、上記のようにして形成された磁気記録媒体の磁気テープを所定の幅にスリットした後、磁気カード基板などに接着層側を重ね合わせ、その上から加熱ローラで押圧するなどの方法で接着層をカード基板表面に仮接着させた後、基体フィルムを剝離することによって作製され、さらにプレス板などで加熱圧着することにより、接着層、磁性層、剝離層を基板中に埋め込み、カードの形状に打ち抜くことによって作製される。

【0083】このようにして作製された磁気記録媒体は、初磁化されて記録再生されるが、まず、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期化は、MnBi磁性粉末が、室温では極めて大きな保磁力を有する反面、100K程度以下の低温に冷却すると、保磁力が著しく小さくなるという性質を利用して行うものであり、100K程度以下の温度において磁気記録媒体に300~3000Oeの交番磁界を印加して磁気記録媒体を消磁状態にする工程である。このような初期化は、磁気テープの状態では、テープを走行させながら行ってもよいし、またリールに巻いたままパッチ式に行ってもよい。また磁気カードとしてから行うことももちろん可能である。

【0084】また、データの記録方法そのものは、通常の磁気記録方法と特に変わることなく、たとえば、磁気カードに適用する場合には、磁気カード用のエンコード機や磁気カードリーダライタを用いてデータを記録することができる。MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体は、他の磁気記録媒体とは異なり一度データを記録すると、その後はデータの消去あるいは書き換えが極めて困難になる。

【0085】このとき、MnBi磁性粉末と他の磁性粉末とを混合して使用する場合や、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と他の磁性粉末を用いた磁性層とを積層して使用し、かつ多重記録する場合には、少なくともデータの記録を2回行う。

【0086】その順序は、まず書き換えできない固定データ(A)をライタを用いて記録する。この状態ではMnBi磁性粉末にも、またMnBi磁性粉末以外の磁性粉末にも同一のデータ(A)が記録される。またこの時の記録磁界は、MnBi磁性粉末と共に使用する他の磁性粉末の保磁力に依存するが、MnBi磁性粉末以外の磁性粉末が減磁しない範囲で、できる限り記録磁界は高い方が好ましい。これはMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体特有の現象であり、記録磁界が高いほど磁気記録媒体の保磁力が向上するという現象にもとづく。

【0087】次に書き換えできるデータ(B)を同一トラック上に重ね記録する。このとき書き換えできない固

定データ(A)と書き換えできるデータ(B)とは記録密度を変えて記録する。この時の記録密度としては、一般的には、固定データに比べて、書き換えできるデータの方が大きな記録容量が必要になるため、固定データに対して、書き換えできるデータの記録密度を3~100倍高くすることが好ましい。また(A)と(B)の信号からの磁界が相互に干渉することを防止して、フィルター等を用いてデータを分離再生するためには、このように記録密度の差異をもたせる必要がある。分離性から言えば、この記録密度の差異は大きいほど好ましいが、

(A)のデータ量を多くするためには、100倍程度以下にすることが好ましい。

【0088】また一般的には、記録密度の低いデータを磁気記録媒体の下層に、記録密度の高いデータを上層に形成することが好ましい。これは記録密度が高くなるほど、磁気ヘッドと磁気記録媒体間のスペーシングロスの影響が大きくなるため、記録密度の高いデータほど磁気ヘッドに近いところに配置することが好ましいためである。

【0089】このような多重記録により、まずデータ(A)が磁性層全体に渡って記録され、次にデータ(B)を重ね記録すると、MnBi磁性粉末の他の磁性粉末あるいはそれらの磁性粉末を用いた磁性層は、データ(B)に書き換えられる。一方MnBi磁性粉末あるいはMnBi磁性粉末を用いた磁性層は、一度データを記録すると室温では保磁力が10,000Oe以上と極めて大きいので、後から記録したデータ(B)は記録されず、先に記録した固定データ(A)のみが記録されたまま残る。

【0090】また書き換えできない(A)を記録した後、直流磁界を印加すると、この(A)は外部磁界に対してより安定化される。この時の磁界としては3000~10000Oe程度が好ましい。その後データ(B)を前述した方法で記録することにより、固定データ(A)と書き換えできるデータ(B)を同一トラック上に記録することができる。

【0091】さらに、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と他の通常の磁性粉末を用いた磁性層とを積層すると、一つの磁気記録媒体上に、書き換えできるデータと、一度データを書き込むと書き換えが極めて困難なデータの2種類のデータを書き込むことができる。

【0092】たとえば、MnBi磁性粉末を用いた磁性層をストライプ状に部分的に形成しておき、この磁性層を覆うようにガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末あるいはFeを主体とする金属磁性粉末等を用いた磁性層を塗布する。MnBi磁性粉末を用いた磁性層と他の磁性粉末を用いた磁性層が積層された部分に書き込まれたデータは、書き換えが極めて困難になるが、積層されていない部分は、通常の磁気記録媒体と同様に

データの書き換えができる。

【0093】データの記録方法としては、まず書き換えできない固定データ(a)をMnBi磁性粉末を用いた磁性層と他の磁性粉末を用いた磁性層とが積層された部分に通常の方法で記録する。この記録されたデータ

(a)を、改ざんを目的に他のデータ(b)に書き換えようとしても、MnBi磁性粉末を用いた磁性層に記録されたデータ(a)は書き換えできないため、再生時には(a)と(b)のデータからくる2種類の信号が混在してしまい、データが破壊されて、通常のリードでは再生不能となる。この固定データ(a)としては、例えば磁気カードに適用する場合には、カードの発行日、発行元、カード所有者のID等、書き換えられてはいけな

データを記録する。  
【0094】一方MnBi磁性粉末以外の磁性粉末を用いた磁性層のみからなる部分には、書き換えできるデータ(c)を記録する。このデータ(c)は、通常の磁気記録媒体と同様に、使用の都度任意に書き換えできる。

【0095】以上MnBi磁性粉末と他の磁性粉末を用いた混合した磁性層、およびこれらの磁性粉末を用いた磁性層をそれぞれ積層した磁性層を例にあげて説明したが、これらの磁性層を各種組み合わせで使用することはもちろん可能である。例えば、磁気カードに適用する場合には、カードの片面に上記の積層磁性層を形成し、他の面には酸化鉄磁性粉末やバリウムフェライト磁性粉末を用いた通常の磁性層を形成するなど可能である。

【0096】また、データの再生は、通常の磁気記録媒体の再生方法と特に変わるところはなく、通常の磁気ヘッドを用いて再生することができる。例えば磁気カードでは磁気カードリードを用いて再生できる。

【0097】一方前述した多重記録したデータの再生には、実施例において詳細に説明するが、磁気ヘッドで読み取った信号をバンドパスフィルターを通して、記録密度の異なる2種類のデータ(A)、(B)に分離再生する。このバンドパスフィルターのバンド幅としては、通常再生したい記録密度に対応する周波数を中心に+100%、-50%程の幅に設定することが好ましいが、要求されるS/Nに応じてこの幅を変えることは可能である。

【0098】以上磁気カードに適用する場合を例にあげて説明したが、このような書き換えの極めて困難なデータと、通常の磁気記録媒体と同様に書き換えできるデータとを多重記録あるいは同一磁気記録媒体上に混在させて使用する用途としては、磁気カードのみならず、磁気テープやフロッピーディスクなど磁気記録媒体全てに適用できることは言うまでもない。

【0099】前述したようにMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体(例えば磁気カード)は、一度データを記録すると室温では容易に消去されない性質、すなわち記録したデータを容易に改ざんできないという特徴を有し

ているが、この磁気カードに記録されたデータは通常の磁気カードと同様の方法により容易に読み取れるため、この磁気カードのデータを他の通常の磁気カードにコピーし、このカードを真性カードとして不正使用することが考えられる。

【0100】このため、MnBi磁性粉末を用いた真性の磁気記録媒体のみしかデータを再生できない再生方法およびそのための装置が必要で、かかる再生方法は、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体に記録されたデータを再生する前に、前記磁性層の保磁力より小さい、直流あるいは交番磁界を、例えば永久磁石や磁界印加用の磁気ヘッドにより磁性層に印加する。

【0101】磁気カードに適用した場合を例にあげて説明すると、MnBi磁性粉末を用いた磁気カードは、一度データを記録すると、室温では容易に消去されないため、このような磁界を印加してもデータはほとんど影響を受けることはなく再生できる。一方、通常の磁気カードでは磁界によりデータが消去あるいは破壊されて読み取れなくなるため、たとえMnBi磁性粉末を用いたカードがコピーされても、このコピーカードのデータが再生されることはない。

【0102】この磁界の強さとしては、MnBi磁性粉末を用いた磁性層の保磁力よりも小さく、かつ通常の磁性粉末を用いた磁性層の保磁力より大きくする必要がある。この磁界の強さとしては、例えばガンマ酸化鉄磁性粉末やCo含有酸化鉄磁性粉末などを用いた磁性層に対しては、500~1000Oeの磁界印加によりコピーカードのデータはほとんど消去されて読み取れなくなる。一方Baフェライト磁性粉末やSrフェライト磁性粉末を用いた磁性層に対しては3000Oe程度の磁界印加によりデータはほとんど消去される。したがってこの印加磁界の範囲としては500~5000Oeとすることが好ましい。この範囲内の磁界を印加しても、MnBi磁性粉末を用いた磁性層に記録されたデータはほとんど影響を受けないため、データを正確に読み取ることができる。

【0103】またこのような磁界は、直流磁界、交番磁界のどちらでもよく、また前述の強度の磁界が発生するものであれば、特に手段は限定されない。例えば、直流磁界を印加する場合には、永久磁石をデータ再生用の磁気ヘッドとカード挿入口の間に設置すればよい。また交番磁界を印加する場合には、再生用の磁気ヘッドとカード挿入口の間に交番磁界印加用の磁気ヘッドを設置してもよい。また再生用の磁気ヘッドを用いて磁気カードに直流あるいは交番磁界を印加した後、再度磁気カードを挿入してこの磁気ヘッドでデータを読み取ることも可能である。

【0104】一方、本発明の再生方法および再生装置を用いると、不正使用を目的とした磁気カードのみならず通常の磁気カードのデータも誤って消去してしまう恐れ

29

がある。しかしこのようなトラブルは、通常の磁気カードは挿入できないようにするか、あるいは磁界印加前に磁気カードを排出するような工夫を加えたり、磁気カードに識別情報を付加するなどにより防止できる。

【0105】この識別情報としては、例えば磁気カードの一部に切欠部あるいは細孔などを設けて通常の磁気カードと形状的に異ならしめることにより実現できる。再生装置に挿入した際に前記切欠部あるいは細孔を例えば光学的あるいは機械的に検出し、切欠部あるいは細孔を有している磁気カードは挿入を許可し、切欠部あるいは細孔のない磁気カードは再生装置から排出される。

【0106】また、さらにカード表面に赤外線あるいは紫外線励起の蛍光体を含むインクで印刷し、赤外線あるいは紫外線で蛍光体を励起させて、識別マークから発する蛍光を検出する方法によっても識別できる。

【0107】

【実施例】次に、この発明の実施例を示して、より具体的に説明する。

《MnBi磁性粉末の合成》まず、MnBi磁性粉末の合成について述べる。MnBi磁性粉末の合成方法はMnBiインゴットを作製する工程およびこれを原料として粉砕によりMnBi磁性粉末を作製する工程、および粉砕したMnBi磁性粉末を熱処理する工程に分けられる。

【0108】(1) MnBiインゴットの作製

Mnフレーク（フルウチ化学社製；純度99.9%）、Biショット（フルウチ化学社製；純度99.9%）を乳鉢を用いて粉砕し、Mn、Biそれぞれの粒子サイズが1

30

0～500メッシュの範囲でふるい分けし、粒子サイズの異なるMnおよびBi粉を用意した。次に、これらのMnおよびBi粉をMnとBiのモル比が25：75から75：25の範囲になるように秤量し、ボールミルを用いて十分混合した。

【0109】次にこれらの混合物を、加圧プレス機を用いて、0.2～20t/cm<sup>2</sup>の圧力で6mmφ×6mmの円柱状に成型した。この成型体を密閉式のアルミ容器に入れ、真空に引いた後、窒素ガスを0.5気圧導入した。次にこの容器を電気炉に入れ、250～300℃の温度で1～30日間熱処理した。熱処理後、空気中に取り出し、乳鉢で軽く粉砕して磁気特性を測定した。磁気特性としては、最大磁界16kOeの磁界を印加したときの保磁力と16kOeにおける磁化量を測定した。保磁力は、作製条件にあまり依存せず500～1000Oeであったが、磁化量は作製条件により大きく異なった。そこで、磁化量の値からインゴット中のMnBiの生成度合いを評価し、MnBi作製のための最適条件を求めた。

【0110】実施例1～32

原料となるMnおよびBi粉の粒子サイズ、MnおよびBi粉の混合割合、MnおよびBi粉の混合物の成型圧力、成型体の熱処理温度および熱処理時間を下記表1及び表2に示すように変化させてMnBiインゴットを作製し、得られたMnBiインゴットの磁化量の測定した。下記表1及び表2はその結果である。

【0111】

表1

	MnBiの粒子サイズ (メッシュ)	Mn/Bi 混合割合 (モル比)	合成圧力 (トン/cm <sup>2</sup> )	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (日)	磁化量 (emu/g)
実施例1	10	55/45	3	265	3	36.8
2	50	55/45	3	265	3	48.1
3	100	55/45	3	265	3	53.4
4	200	55/45	3	265	3	52.2
5	300	55/45	3	265	3	49.2
6	500	55/45	3	265	3	32.3
7	100	25/75	3	265	3	28.8
8	100	35/65	3	265	3	35.4
9	100	45/55	3	265	3	46.1
10	100	50/50	3	265	3	51.1
11	100	65/35	3	265	3	40.2

【0112】



表 2

	MnBiの粒子サイズ (メッシュ)	Mn/Bi 混合割合 (モル比)	合成圧力 (トン/ $\text{cm}^2$ )	熱処理 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	熱処理 時間 (日)	磁化量 (emu/g)
実施例12	100	75/25	3	265	3	30.6
13	100	55/45	0.5	265	3	40.1
14	100	55/45	1	265	3	49.8
15	100	55/45	5	265	3	53.5
16	100	55/45	8	265	3	53.1
17	100	55/45	10	265	3	53.7
18	100	55/45	3	255	3	10.9
19	100	55/45	3	260	3	44.3
20	100	55/45	3	270	3	53.6
21	100	55/45	3	275	3	22.6
22	100	55/45	3	265	1	42.1
23	100	55/45	3	265	2	50.3
24	100	55/45	3	265	8	54.0
25	100	55/45	3	265	15	53.3
26	100	55/45	3	265	20	53.6
27	200	55/45	5	265	3	52.8
28	100	55/45	3	260	10	53.9
29	100	53/47	3	265	5	53.6
30	200	53/47	3	265	3	53.1
31	100	53/47	5	265	3	53.7
32	100	55/45	3	267	3	54.3

【0113】表1および表2より、原料のMnとBiの粒子サイズは、熱処理により得られるインゴットの磁化量に影響を与えることがわかる。この粒子サイズが小さ過ぎると粒子の表面積が大きくなる結果、粒子表面に形成される酸化被膜の割合が多くなって反応が阻害され、また粒子が大き過ぎると表面積が小さくなり過ぎる結果、MnとBiが拡散反応により進行するための接触面積が小さくなって反応速度が遅くなり、得られるインゴットの磁化量が小さくなる。従って、表1および表2より原料のMnとBiの粒子の最適の大きさは、50～300メッシュであることがわかる。

【0114】また、原料のMnとBiの混合割合に関しては、モル比でMnとBiの比が45:55から65:35の範囲のとき40emu/g以上の高い磁化量が得られ、特にこの比が55:45から50:50とMnの混合割合がBiの混合割合よりわずかに多いときに、50emu/g以上の大きな磁化量が得られることがわかる。さらに、MnとBiの混合物のプレス成型圧としては、高くしても特に問題となることはないが、あまり高くすることは生産上好ましくなく、十分高い磁化量を得るためには1～8t/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0115】また、この成型物の熱処理温度は高い磁化

量を得る上で極めて重要で、Biの融点直下で熱処理することが好ましい。Biの融点以上で熱処理するとBiのみが溶融凝集するため、MnBiとしての反応性が著しく低下する。一方この温度が低いと、MnとBiの拡散反応の速度が遅くなる結果、高い磁化量を得るためには、極めて長時間の熱処理が必要になる。生産性を考えるとこの熱処理は、Biの融点直下の260～271 $^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。

【0116】また、加熱処理時間に関しては、長過ぎて特に問題となることはないが、2～15日間の熱処理により、反応はほぼ終了し、磁化量として50emu/g以上の高い値が得られる。

【0117】実施例33～39

(2) MnBiインゴットの粉砕

得られたMnBiインゴットをグローブボックスを使用して不活性(空素)雰囲気中で乳鉢を用いて粗粉砕した後、さらにボールミルおよびジェットミルを用いて微粉砕した。なお、インゴットとしては、実施例3で示した方法で作製したものを用いた。ボールミル粉砕に関しては、遊星ボールミルを用いて、MnBi10重量部に対して溶剤100重量部を加えて、各種溶媒中で粉砕した。粉砕方法としては、同一径のジルコニアボールを用

いて同一の粉碎条件で粉碎したものと、まずジルコニアボールで回転数(100rpm)を小さくして、緩やかな粉碎条件で第1段階の粉碎を行った後、さらに小さいボール径のジルコニアボールを用いて回転数(150rpm)を大きくして第2段階の粉碎を行ったものについ

て比較した。ジェットミルに関しては、粉碎時の雰囲気を変えて粉碎した。表3はこのようにして得られたMnBi粉の平均粒径、保磁力および磁化量を測定した結果である。

[0118]

表3

	粉碎方法	ボール径 (mm)	粉碎時間 (時間)	溶媒/ 雰囲気	平均粒径 ( $\mu$ m)	保磁力 (Oe)	磁化量 (emu/g)
実施例 33	1段階ボールミル粉碎	1	4	トルエン	3.2	8800	43.1
34	1段階ボールミル粉碎	0.5	4	トルエン	2.3	10200	44.3
35	2段階ボールミル粉碎	1/0.5	2/2	トルエン	2.5	9800	43.6
36	2段階ボールミル粉碎	1/0.5	2/2	エタノール	2.9	9100	28.3
37	ジェットミル粉碎	—	2	真空ガス	7.3	4700	51.6
39	ジェットミル粉碎	—	4	真空ガス	3.9	6900	47.3

【0119】表3より明らかなように、ボールミル、ジェットミルいずれの方法においてもMnBiの微粒子を作製することができる。特にボールミル粉碎においては、溶剤にトルエン、キシレンなどの非極性溶剤を用いると、粉碎による磁化量の低下が少なく好ましい。また粉碎が進行するにつれてボール径を小さくして粉碎すると、より粒径分布の揃った粒子が得られる。このことは、表3の実施例35からもわかるように、粒径が小さいにもかかわらず、高い飽和磁化が得られており、磁化量低下の原因となる微細粉の生成が少ないためである。

【0120】図4～7には、実施例35で示した2段階粉碎により、まず第1段階の粉碎を2時間行った後、第2段階の粉碎を時間を変えて行ったときの平均粒径の変化、300Kおよび80Kにおける保磁力、および300Kにおける飽和磁化を示す。

【0121】また図8には、粉碎による $S^*$ の変化を調べた結果を示す。この $S^*$ は図9に示すようにヒステリシス曲線の減磁曲線の傾きから求めたパラメーターで、この値が大きいほど粒子の保磁力分布がシャープであることを示す。なおこれらの測定は、いずれも300Kにおいて16kOeの磁界を印加して行った。

【0122】これらの図から、粉碎時間が長くなるにしたがって、粒子径は小さくなり、また300Kおよび80Kにおける保磁力はともに増加するが、飽和磁化は逆に低下する。また粉碎時間が長くなるにしたがって、 $S^*$ も増加し保磁力分布がシャープになっていくことがわかり、これらの結果より、保磁力分布のシャープな磁性粉末を得るためには、300Kにおける保磁力を3000Oe以上にすることが必要であることがわかる。

【0123】一方、300Kにおける保磁力が15000Oe以上となると、磁気記録媒体にした時に改ざん防止機能は一層増すが、図7からわかるように、磁化量が著しく低下してしまう。従って、300Kにおける保磁力は3000～15000Oeの範囲に設定することが好ましい。また、本発明の磁気記録媒体は、低温で冷却消磁して初期化した後、室温において記録を行うが、80Kにおける保磁力が10000Oe以上になると、低温における消磁特性が悪くなる。

【0124】また、80Kにおいて保磁力が500e以下になる磁性粉末は、粒子径が大き過ぎて磁気記録媒体にしたときの磁性粉末の配向性や磁気記録媒体の表面性に劣る。したがって80Kにおける保磁力としては、5

0~1000Oeの範囲に設定することが好ましい。また粉碎が進むにつれて磁化量も低下するが、磁気記録媒体にしたときに十分高い出力を得るためには、300Kにおいて20emu/g以上の磁化量が必要となる。またMnBiで表される組成の化合物が生成したときの最大の磁化量は、ほぼ60emu/gであるため、磁化量の値としては、20~60emu/gに設定することが好ましい。

【0125】以上の検討の結果、粒子径、保磁力、飽和磁化は相互に関連しており、本発明の磁気記録媒体に使用するために要求される項目、即ち、

①磁気記録媒体に適した粒子径

②低温における消磁特性

③室温における改ざんを防止するための高い保磁力

④高出力を得るための高い磁化量

の4つを全て満たすためには、平均粒子径を0.1μm以上20μm以下に、300Kにおける保磁力を3000~15000Oeの範囲に、80Kにおける保磁力を50~1000Oeの範囲にして、かつ300Kにおける磁化量を20~60emu/gとする必要があることがわかる。以上説明したように、MnBi磁性粉末の特性が上記の値を同時に全て満たすことにより、初めて本発明の磁気記録媒体用に供することができる。

【0126】実施例40~55、比較例1

《MnBi磁性粉末の安定化处理》前記の方法により、目的とする形状、特性を有するMnBi磁性粉末が得られるが、この状態のMnBi磁性粉末は不安定で、水分の存在により腐食が進行し、磁化量が低下する。そこで以下に述べる熱処理により安定化を行う。熱処理を行う磁性粉末として、表3の実施例35に示した方法によりボールミル粉碎した磁性粉末を用いた例について説明する。

【0127】ボールミル粉碎した後、まずトルエンに浸した状態でMnBi磁性粉末を取り出し、熱処理容器に移して室温(25℃)で約2時間真空乾燥した。次に同じ容器に入れたまま、まず第1段階の熱処理として、温

度を20~150℃の範囲で種々変化させて熱処理した。また加熱時間は熱処理温度が低い場合は一般に長く、また熱処理温度が高い場合は短く設定し、本実施例では0.5~24時間の範囲で熱処理した例について示す。また熱処理雰囲気としては、酸素を1000ppm含有する窒素ガスを使用した例について示す。

【0128】さらに引き続き第2段階の熱処理として、容器に充填されている酸素混合ガスを真空引きして除去した後、窒素ガスあるいはアルゴンガスを加熱時に1トールを超えないように約0.3トール導入し、温度を150~450℃の間で種々変化させて加熱処理した。この場合も第1段階の熱処理と同様に、加熱時間は熱処理温度に応じて調整することが好ましいが、加熱時間を2時間で一定とした例について示す。

【0129】第1段階および第2段階の熱処理条件を変えて熱処理を行った磁性粉末の磁化量、保磁力、磁化量の劣化率および金属Biの量を調べた結果を、表4ないし表6に示す。なお、磁化量の劣化率および金属Biの量は下記の方法で測定した。

【0130】＜磁化量の劣化率＞磁性粉末を温度60℃、湿度90%の雰囲気中、ガラスシャーレに入れた状態で7日間保持し、保持前の飽和磁化に対する保持後の飽和磁化の変化から飽和磁化の劣化率を求めた。

【0131】＜金属Biの量＞磁性粉末を温度60℃、湿度90%の雰囲気中、ガラスシャーレに入れた状態で7日間保持した後の金属Biの量をX線回折装置を用いて調べた。MnBiの(101)面からの回折ピークと金属Biの(012)面からの回折ピークの面積を求め、以下の式から求めた値を金属Biの量とした。  
金属Biの量=金属Biのピーク面積/(MnBiのピーク面積+金属Biのピーク面積)

【0132】なお図10に、温度60℃、湿度90%の環境下にMnBi磁性粉末を保持したときの金属Biの量をX線回折図から求めた一例を示す。

【0133】

表 4

	第 1 段階の熱処理	第 2 段階の熱処理	磁化量 (emu/ g)	保磁力 (Oe)	磁化量 の劣化 率 (%)	金属BI の量
実施例 40	—	窒素ガス中 350℃×2hr	52.8	8300	35	0.55
・ 41	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 30℃×24hr	窒素ガス中 350℃×2hr	50.4	9500	8	0.06
・ 42	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	窒素ガス中 350℃×2hr	50.2	9600	6	0.04
・ 43	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 60℃×8hr	窒素ガス中 350℃×2hr	49.1	9600	7	0.04
・ 44	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 80℃×3hr	窒素ガス中 350℃×2hr	46.3	9800	10	0.10

【0134】

表 5

	第 1 段階の熱処理	第 2 段階の熱処理	磁化量 (cm <sup>3</sup> /g)	保磁力 (Oe)	磁化量の劣化率 (%)	金属BIの量
実施例 45	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 100℃×1hr	空素ガス中 350℃×2hr	43.5	10100	12	0.15
・ 46	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 200℃×0.5hr	空素ガス中 350℃×2hr	33.7	12300	16	0.22
・ 47	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	——	44.1	11200	16	0.20
・ 48	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	空素ガス中 150℃×2hr	44.3	11000	16	0.25
・ 49	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	空素ガス中 200℃×2hr	45.2	10800	12	0.13
・ 50	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	空素ガス中 250℃×2hr	46.1	10800	10	0.09
・ 51	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	空素ガス中 300℃×2hr	49.5	10100	7	0.04

【0135】

表6

	第1段階の熱処理	第2段階の熱処理	磁化量 (emu/g)	保磁力 (Oe)	磁化量の劣化率 (%)	金属Biの量
実施例 52	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	窒素ガス中 400℃×2hr	53.0	9300	12	0.15
・ 53	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	窒素ガス中 450℃×2hr	31.5	8600	20	0.25
・ 54	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 40℃×15hr	窒素ガス中 350℃×2hr	48.4	9800	6	0.04
・ 55	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 混合ガス 中 60℃×8hr	窒素ガス中 300℃×2hr	48.8	9900	6	0.05
比較例 1	—————	—————	48.6	9800	90	0.85

【0136】また、これらの磁性粉末の表面近傍に形成されているMnおよびBi酸化物の割合、MnおよびBiと酸素との原子比率、およびMnO<sub>2</sub>成分の割合を光電子分光分析法により調べた結果を表7に示す。なお、MnおよびBi酸化物の割合、MnおよびBiと酸素との原子比率、およびMnO<sub>2</sub>成分の割合は、下記の方法で測定した。

【0137】＜MnおよびBi酸化物の割合＞MnBi 30  
磁性粉末の表面近傍に形成されているMn酸化物とBi酸化物の割合は光電子分光分析法を用いて測定した。線源にはMgを用いて、Mnの酸化物に関しては2p電子を、Biの酸化物に関しては4f電子を測定した。例として図11、図12にそれぞれMnの2pおよびBiの4fスペクトルを示す。両スペクトル共にMn酸化物、Bi酸化物と同時にMnBiにもとづく金属Mnおよび金属Biのスペクトルも観察される。これらのスペクトル

をコンピュータを使って分離し、Mn酸化物、Bi酸化物にもとづくスペクトルの面積を求めた。Mn酸化物とBi酸化物の割合は、Mnの酸化物の2p<sub>3/2</sub>電子のスペクトルとBi酸化物の4f<sub>7/2</sub>電子のスペクトルの面積割合から求めた。

【0138】＜MnおよびBiと酸素との原子比率、およびMnO<sub>2</sub>成分の割合＞またMnおよびBiの酸化物は価数の異なる数種類の酸化物から構成されている。そこで、図11および図12に示したピークをあらかじめ測定した価数の明らかなMnおよびBiの酸化物の標準サンプルのピークを用いて、コンピュータフィッティングによりピーク分離を行った。分離した各ピーク的面積からMnO<sub>x</sub>およびBiO<sub>x</sub>で表したときのMnおよびBiと酸素との原子比率xと、MnO<sub>x</sub>中のx=2となる成分の割合を求めた。

【0139】

表7

	MnおよびBi酸化物 の割合 (Mn/Bi)	Mnと酸素と の原子比 x	Biと酸素と の原子比 y	MnOx 中の MnO <sub>2</sub> 成分の割合 (%)
実施例40	1.5	1.2	1.5	52
・ 41	5.8	1.7	1.5	73
・ 42	6.2	1.7	1.5	75
・ 43	10.5	1.8	1.6	80
・ 47	4.4	1.5	1.5	53
・ 48	5.1	1.5	1.5	62
・ 54	5.8	1.8	1.6	78
・ 55	11.0	1.7	1.5	76
比較例1	1.1	1.3	1.5	30

【0140】表4ないし表6から明らかなように、本発明の熱処理を行ったMnBi磁性粉末は、温度60℃、湿度90%の高湿多湿下に7日間放置しても、飽和磁化の劣化率は40%以下であり、また金属Biの量も0.5

【0141】さらに表7からは、このような耐食性に優れるMnBi磁性粉末の表面近傍には特定構造のMnの酸化物が優先的に形成されることがわかる。特にMnとBiの酸化物の割合が、MnとBiの原子比(Mn/Bi)で表して2以上のときに良好な耐食性を示すことが

MnBi磁性粉末(安定化処理粉末)

テトライソプロピルチタネート

トルエン

上記の組成物を、常温で30分間超音波を使って、混合、分散させた。MnBi磁性粉末としては、実施例41で示した安定化処理を行った磁性粉末を使用した。この操作でテトライソプロピルチタネートは大気中、あるいはMnBi磁性粉末表面に存在する水分によって加水分解をおこし、MnBi磁性粉末表面に吸着する。

【0143】次に、上記テトライソプロピルチタネートを吸着させたMnBi磁性粉末を空素ガス中350℃で2時間加熱処理した。この加熱処理によって、MnBi磁性粉末に吸着していたテトライソプロピルチタネートが脱水縮合し、緻密なTiO<sub>2</sub>被膜を形成した。

【0144】実施例57

実施例56において、MnBi磁性粉末として実施例41で示した安定化処理を行った磁性粉末に代えて、比較例1で示した安定化処理を行っていない磁性粉末を用いた以外は、実施例56と同様な方法でMnBi磁性粉末の表面にTiO<sub>2</sub>被膜を形成した。

【0145】実施例58

わかる。またさらにこのMnの酸化物の構造としては、MnO<sub>x</sub>で表したときのxが2つ成分が全Mn酸化物中50原子%以上存在させると、より良好な耐食性を示すことがわかる。

【0142】《MnBi磁性粉末への酸化物被膜の形成》MnBi磁性粉末の表面に酸化物の被膜を形成させた磁性粉末として、TiO<sub>2</sub>およびSiO<sub>2</sub>の被膜を形成させた磁性粉末を例にあげて説明する。

実施例56

100重量部

3 "

1125 "

30 実施例56においてテトライソプロピルチタネート3重量部に代えてテトラメトキシシラン5重量部を用いたことと、さらにMnBi磁性粉末をあらかじめ温度60℃、湿度90%の雰囲気中に10分間保持して、磁性粉末表面に水分を積極的に吸着させておいた以外は、実施例56と同様な方法により、テトラメトキシシランを磁性粉末表面に吸着させ、その後加熱処理を行うことにより磁性粉末の表面にSiO<sub>2</sub>の被膜を形成した。

【0146】実施例59

実施例58において、MnBi磁性粉末として実施例41で示した安定化処理を行った磁性粉末に代えて、比較例1で示した安定化処理を行っていない磁性粉末を用いた以外は、実施例58と同様な方法でMnBi磁性粉末の表面にSiO<sub>2</sub>被膜を形成した。

【0147】これら4種類の磁性粉末について、300Kにおける磁化量、保磁力、磁化量の劣化率および金属Biの量を調べた結果を表8に示す。

【0148】

表 8

	磁化量 (emu/g)	保磁力 (Oe)	磁化量の劣化率 (%)	金属Biの量
実施例56	46.3	9600	7	0.05
57	39.9	9100	55	0.52
58	42.1	9600	5	0.04
59	35.4	8900	35	0.33

10

【0149】表8より明らかなように、安定化処理を行った磁性粉末を用いた場合（実施例56、実施例58）では、酸化物被膜を形成させることにより耐食性はさらに向上することがわかる。また安定化処理を行っていない磁性粉末を用いた場合（実施例57、実施例59）でも、酸化物被膜を形成させることにより耐食性を改善できることがわかる。

【0150】《磁性塗料および磁性層の作製》基本的な

MnBi 磁性粉末

100重量部

MPR-TAO（日新化学社製；アミン変性塩化ビニルー酢

25

酸ビニル共重合体）

シクロヘキサノン

50

トルエン

50

この磁性塗料を剥離層を形成した厚さ30μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚さが15μmになるように1500Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布した。

【0152】実施例61

実施例60における磁性塗料の組成において、MPR-TAOに代えてエスレックP（積水化学社製；アミン変性スチレン-アクリル共重合体）を同量使用した以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

30

【0153】実施例62

実施例60における磁性塗料の組成において、さらに添加剤としてドデシルアミンを6重量部加えた以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

【0154】実施例63

実施例60における磁性塗料の組成において、さらに添加剤としてステアリルアミンを1重量部加えた以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

40

【0155】実施例64

実施例60における磁性塗料の組成において、さらに添加剤としてステアリルアミンを6重量部加えた以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

【0156】比較例2

実施例60における磁性塗料の組成において、MPR-TAOに代えてVAGH（UCC社製；塩化ビニルー酢

50

磁性塗料の作製方法として、以下の組成物をボールミルにより充分に分散させて磁性塗料を調製した。なお磁性粉末としては、実施例41に示した熱処理を施したMnBi磁性粉末を用いた。この磁性粉末の平均粒子径は1.5μm、保磁力は9500Oe、飽和磁化は50.4emu/gである。

【0151】実施例60

酸ビニル共重合体）を同量使用し、さらに添加剤としてステアリルアミンを6重量部加えた以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

【0157】比較例3

実施例60における磁性塗料の組成において、MPR-TAOに代えてMR-110（日本ゼオン社製；スルホン酸塩変性スチレン-アクリル共重合体）を同量使用した以外は、実施例60と同様にして、磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

【0158】比較例4

実施例60における磁性塗料の組成において、MPR-TAOに代えて自社においてリン酸変性した塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体（自社合成品）を同量使用した以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

【0159】比較例5

実施例60における磁性塗料の組成において、MPR-TAOに代えてVAGH（UCC社製；塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体）を同量使用した以外は、実施例60と同様にして磁性塗料を調製し、磁性層を作製した。

【0160】このようにして作製した磁性層について、磁気特性と耐食性を調べた。磁気特性としては、300Kにおいて16kOeの磁界を印加して測定した保磁力Hc、磁束密度Bm、長手方向の角形Br/Bmを、また耐食性としては塗膜を温度60℃、湿度90%の環境下に7日間放置した後の磁束密度の劣化率を測定した。表9はその結果である。



【0161】

表 9

	保磁力(Oe)	磁束密度(G)	角形	磁束密度の劣化率(%)
実施例60	12500	1850	0.84	20.9
"  61	11200	1740	0.83	28.3
"  62	12600	1530	0.85	9.3
"  63	13000	1810	0.85	14.3
"  64	13600	1480	0.86	8.8
比較例 2	11800	1390	0.84	29.5
"  3	11300	1820	0.83	58.3
"  4	12100	1850	0.84	65.2
"  5	10900	1650	0.82	41.6

【0162】表9より明らかなように、結合剤樹脂に従来の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を用いたもの（比較例5）では、耐食性改善の効果は認められない。さらに分散性を向上させることを目的に酸性の官能基を含有させた結合剤樹脂を用いた場合（比較例3、比較例4）には、耐食性はさらに劣化する。一方、塩基性官能基としてアミン基を含ませた結合剤樹脂を用いると（実施例60、実施例61）、耐食性が著しく向上する。

【0163】さらに添加剤として塩基性官能基を有する添加剤を加えると耐食性はさらに向上し、添加量が多くなるほど磁束密度は低下の傾向にあるが、耐食性は一層向上する。このように結合剤樹脂あるいは添加剤に塩基性官能基を含ませると耐食性が著しく向上する理由は明らかではないが、以下のように予想している。

【0164】MnBi磁性粉末の表面には主としてMnの酸化物が形成されているが、このMnの酸化物は塩基性である。結合剤樹脂が磁性粉末表面に吸着するとき、通常その官能基の側を磁性粉末に向けて吸着する。そこで樹脂の官能基が酸性であると磁性粉末表面で酸-アルカリ反応が起こり、MnBi磁性粉末のMnとBiへの分解を促進する。この反応は、水分が存在すると官能基の酸としての性質がより強くなるため、より分解が促進され磁化が劣化する。一方樹脂あるいは添加剤の官能基が塩基性の場合には、官能基の側を磁性粉末の表面に向けて吸着しても、官能基も塩基性であるため、磁性粉末表面でMnとBiへの分解反応は起こらない。従って、この場合官能基はMnBi磁性粉末にダメージを与えることなく吸着する。さらに、これら塩基性官能基をもった樹脂あるいは添加剤が、MnBi磁性粉末に一旦吸着すると、主鎖である例えばアルキル基等が外部から侵入する水分等と磁性粉末と反応することを阻止する作用を示すため、耐食性が向上すると予想している。

【0165】実施例65～67

実施例60における磁性塗料の組成において、実施例6

0で使用したMnBi磁性粉末に代えて、図8に示すMnBiインゴットに第1段階の粉砕を行った後、第2段階の粉砕で粉砕時間を変えて作製したS\*の異なる磁性粉末の内、第2段階の粉砕時間が0時間（S\* 0.21）、1時間（S\* 0.45）および4時間（S\* 0.51）のMnBiを用いて、実施例41と同様の条件で処理した磁性粉末を同量使用した以外は、実施例60と同様に磁性層を作製した。

【0166】比較例6

比較例3における磁性塗料の組成において、MnBi磁性粉末に代えて、Co<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（粒径0.4μm、保磁力6500e、S\* 0.48）を同量使用した以外は、比較例3と同様に磁性層を作製した。

【0167】実施例65～67および比較例6で得られた磁性層について、これらの磁性層を消磁した後、300Kにおいて初期磁化を測定し、図13に示した。また、これらの磁性層を三和ニューテック社製のカードリーダーライタを用い、ヘッド磁界約15000eに相当する記録電流で記録して再生を行ったところ、Co<sub>7</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末および図13において磁束密度が飽和磁束密度に対して50%以上を示したMnBi磁性粉末を用いた磁性層は記録データを正常に再生することができた。このように15000eの磁界を印加したときの磁束密度が飽和磁束密度の50%以上ある磁気記録媒体が正常に再生できる理由は以下のように考えられる。すなわち、磁束密度が50%以上あれば、読みだしに十分な出力が得られるが、この値が50%以下になると磁束密度が低くなり、出力が低下することとなるほか、図13に示すように初期磁化曲線の傾きが急峻でない磁気記録媒体では、記録磁化が磁性層内で不安定となり、その結果読みだしエラーが生じやすいためと考えられる。

【0168】以上の結果、MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体においては、消磁後の初磁化曲線の立ち上がり急峻な磁気記録媒体ほど低電流で飽和記録するこ

とが可能であり、1500Oeの磁界を印加したときの磁束密度が飽和磁束密度の50%以上である磁気記録媒体が、カードリーダーで記録再生したときに読み取りエラーを起こさず、データの読み取りが可能であることがわかる。

【0169】《撥水層の形成》磁性層の表面に撥水性の

サラン樹脂F216（旭化成社製；塩化ビニリデン樹脂）  
テトラヒドロフラン  
トルエン

100重量部  
200・  
100・

この組成の塗料を、アクリル酸系樹脂からなる剥離層を形成したPETフィルム上に、乾燥後の厚さが2.5μmになるように塗布し、撥水層を形成した。この撥水層上に実施例64で示した磁性塗料を、乾燥後の厚さが15μmになるように1500Oeの長手配向磁場を印加しながら塗布した。しかる後、これを6mm幅にスリットして磁気テープを作製した。

【0171】次いで、このようにして得られた磁気テープの磁性層を、厚さ0.76mmの磁気カード用の塩化ビニル基板に重ね合わせ、上から加熱ローラで押圧して塩化ビニル基板上に接着させた。接着後、PETフィルムを剥離し、プレス板で加熱圧着して磁性層を塩化ビニル基板中に埋設した後、カードサイズに打ち抜いて磁気カードを作製した。

【0172】実施例69

上記実施例68における撥水塗料の組成において、サラン樹脂F216に代えて、エパール樹脂F216（クラレ社製；エチレンビニルアルコール共重合体）を同量使用した以外は、実施例68と同様にして撥水塗料を調整し、磁気カードを作製した。

【0173】実施例70

上記実施例68において、磁性層上にさらに撥水層を形成した以外は、実施例68と同様にして磁気カードを作

製した。すなわち、剥離層上に撥水層を形成し、その上に磁性層を形成した後、磁性層を撥水層で挟むように、さらに磁性層上に撥水層を形成した。

【0170】実施例68

【0174】比較例7  
上記実施例68において、剥離層と磁性層との間の撥水層の形成を省いた以外は、実施例68と同様にして磁性塗料を調整し、磁気カードを作製した。

【0175】各実施例および比較例で得られた磁気カードについて、磁性層の耐食性と耐酸性を調べた。耐食性は以下の要領で測定した。まずカード作製直後にカードの磁性層の一部分を切り出し、300Kにおいて16kOeの磁界を印加して磁束密度Bmを測定し、この値を初期値とした。次に、同一カードを温度60℃、湿度90%の環境下に7日間放置した後、再びカードの磁性層の一部分を同じ面積になるように切り出し、300Kにおいて16kOeの磁界を印加して磁束密度を測定した。このときの初期値に対する磁束密度の劣化率から耐食性を求めた。また耐酸性は、耐食性と同じ要領で、カードを5%の酢酸水溶液に室温（25℃）で1日間浸漬することによる磁束密度の劣化率から求めた。表10はその結果である。

【0176】

表10

	耐食性 (%)	耐酸性 (%)
実施例68	7.9	2.3
・ 69	8.7	6.4
・ 70	7.4	1.6
比較例7	8.6	89.2

【0177】表10より明らかなように、撥水層を形成する（実施例68）ことにより、撥水層を形成していない磁気カード（比較例7）に比べて、耐食性に関しては若干優れた特性を示す。一方、耐酸性に関しては、撥水層を形成していない磁気カード（比較例7）においては、5%の酢酸水溶液に浸漬することにより、Bmは89.2%も低下するのに対して、剥離層と磁性層との間に撥水層を形成（実施例68、69）すると、Bmの劣化

率は2～6%となり、耐酸性が顕著に向上することがわかる。また磁性層を挟むように撥水層を形成した磁気カード（実施例70）では、その効果はさらに大きくなる。これは撥水層が外部から磁気カードの磁性層に水が侵入するのを防止するためである。

【0178】実施例71～87

《磁気カードの作製および記録再生特性》次に各種の磁性粉末を用いて磁性塗料および磁性層を作製し、磁気力

ードにして記録再生特性を評価した。磁性粉末としては、図4～8に示した粉碎時間を変えて作製した特性の異なる各種の磁性粉末を使用した。これらの磁性粉末は、実施例4で示した方法により作製したMnBiインゴットを用い、実施例35で示した2段階粉碎により粉碎したものである。またこれらの磁性粉末は、粉碎後実施例41で示した方法により熱処理を行い安定化している。また磁性塗料および磁性層は、実施例64で示した方法において、結合剤樹脂に対する磁性粉末の重量部を変えることにより、磁性層中での磁性粉末の体積割合が異なる磁性層を作製した。なお体積割合は、磁性粉末の比重を8.0とし、磁性粉末の飽和磁化から磁性粉末が磁性層中に100%充填されたときの磁束密度を計算で求め、この値に対する磁束密度の実測値の比から求めた。

#### 【0179】(1) 磁気カードの作製

磁気カードは基本的には実施例68に示した方法により作製したが、再度作製方法を簡単に説明すると以下の様になる。実施例64の方法により作製した磁気塗膜を6mm幅にスリットして磁気テープとする。次いで、このようにして得られた磁気テープの磁性層を、厚さ0.76mmの磁気カード用の塩化ビニル基板に重ね合わせ、上から加熱ローラで押圧して塩化ビニル基板上に接着させた。接着後、PETフィルムを剥離し、プレス板で加熱圧着して磁性層を塩化ビニル基板中に埋設した後、カードサイズに打ち抜いて、磁気カードを作製した。なお、本例では、撥水層を形成していない磁気カードについて調べた結果を示すが、撥水層を形成しても、磁気カードの作製方法、記録再生特性については撥水層を形成しないものと本質的に変わるものでない。

#### 【0180】(2) データの記録再生

磁気カードを液体窒素中に浸すことにより冷却した。このあと速やかに1000Oeの交流磁界を印加して初期化した。データの記録は、磁気カードリーダーライター（三和ニューテック社製；CRS-700）を用いて、記録電流を200ミリアンペアにして、記録密度が21

0FCIおよび420FCIの矩形波を記録した。データの再生も、同じ磁気カードリーダーライターを用いて行った。

【0181】表11に各種のMnBi磁性粉末を用いて作製した磁性層の評価結果を示し、表12に各種のMnBi磁性粉末を用いて作製した磁気カードの評価結果を示す。磁性層に関しては、300Kおよび80Kにおける保磁力 $H_c$ と、300Kにおける磁束密度 $B_m$ 、角形 $B_r/B_m$ 、およびこの磁性層を温度60℃、相対湿度90%の雰囲気にて7日間放置した後の磁束密度の減少割合を測定した。また磁気カードに関しては、210FCIにおける再生出力、分解能（420FCIにおける再生出力に対する210FCIにおける再生出力の比）を測定した。

【0182】これらの磁気カードの主要な記録特性である再生出力、分解能、書き換え防止機能の内、再生出力は300Kにおける磁束密度に、分解能と書き換え防止機能は300Kにおける保磁力の影響を強く受ける。

【0183】図14に、300Kにおける保磁力を10000Oeから15000Oeの範囲にして、磁性粉末の体積割合を変えることにより磁束密度を変えた磁気カードについて、磁束密度と210FCIにおける再生出力の関係を調べた結果を示す。また、図15に、300Kにおける磁気記録媒体の磁束密度を1200Gから1800Gの範囲にして、300Kにおける保磁力を変えた磁気カードの書き換え防止機能を調べた結果を示す。ここで、書き換え防止機能は以下のようにして行った。すなわち、磁気カードを消磁した後、300Kにおいて210FCIの信号を飽和記録（直流電流250mA）して再生し、この再生出力を初期値とする。次に、記録を行った磁気ヘッドと同じ磁気ヘッドを用いて約7000Oeの磁界に相当する直流電流（500mA）を流して直流消磁し、その後210FCIの信号出力を再生した。

【0184】

表11

	磁性粉末 の体積割 合 (%)	Hc [300K] (Oe)	Hc [80K] (Oe)	Bm [300K] (G)	Br/Bm	Bmの減少 割合 (%)
実施例71	34	16100	1650	680	0.87	29.2
・ 72	35	15800	1530	940	0.87	18.8
・ 73	37	15500	1190	1310	0.88	16.3
・ 74	38	15400	1030	1320	0.87	14.2
・ 75	41	13500	650	1510	0.85	9.3
・ 76	44	12600	560	1850	0.86	8.8
・ 77	45	10900	480	1890	0.85	8.7
・ 78	45	8800	360	2040	0.87	7.3
・ 79	46	5300	330	2150	0.83	6.3
・ 80	46	4800	250	2100	0.78	9.3
・ 81	44	3500	210	2090	0.66	16.1
・ 82	4	12800	570	460	0.89	8.7
・ 83	12	12600	560	910	0.88	8.8
・ 84	19	12700	530	1080	0.87	8.4
・ 85	53	10200	470	2080	0.80	11.9
・ 86	61	9600	400	2310	0.69	13.4
・ 87	64	8100	330	2370	0.63	22.2

【0185】

表12

	磁性粉末の体積割合 (%)	210 FCI出力 (V)	分解能 (%)
実施例71	34	1.5	73
・ 72	35	2.0	85
・ 73	37	2.6	93
・ 74	38	2.8	98
・ 75	41	3.0	96
・ 76	44	3.2	95
・ 77	45	3.3	92
・ 78	45	3.4	90
・ 79	46	3.4	83
・ 80	46	3.0	71
・ 81	44	2.8	65
・ 82	4	1.3	96
・ 83	12	1.9	98
・ 84	19	2.2	97
・ 85	53	2.9	88
・ 86	61	2.8	78
・ 87	64	2.4	73

【0186】表11および表12より明らかなように、  
 磁性層の保磁力が300Kにおいて5000Oe以下の  
 50 ものは分解能が80%以下と低い値になる。また保磁力  
 が5000Oe以下の磁気記録媒体では、本発明の磁気

記録媒体の特徴である一度記録すると書き換えできないという特徴も十分には発揮できない。一方80Kにおける保磁力が1500Oe以上の磁性層では、低温における消磁特性が不十分になるため、室温における記録も不十分になり、高い出力が得られにくく、特に記録密度の高い420FCIの出力が低くなる結果、分解能も低くなる。さらに磁束密度は210FCIの出力に関係し、図14からわかるように、磁束密度が大きいほど高い出力が得られ、磁束密度が500G以下では十分な大きさの出力が得られない。

【0187】また角形は分解能と密接な関係があり、角形が0.60以下になると、分解能が顕著に劣化する。またこのような最適の保磁力、磁束密度、角形を得るためには、磁性層中の磁性粉末の体積割合を最適にする必要がある。5~60%の範囲のときに総合的に優れた特性の磁性層ならびに磁気カードが得られることがわかる。また300Kにおいて高い保磁力を得るためには、一般に使用する磁性粉末の粒子径を小さくする必要があるが、300Kにおける保磁力が16000Oe以上になると磁束密度も小さくなり、出力が低下する。さらに、図15からわかるように、書き換え防止機能は、300Kにおける保磁力と密接な関係があり、保磁力が5000Oe以上あると、防止機能をより発揮する。

【0188】以上の検討の結果、

- ①低温で初期化工程において、十分に消磁される；
  - ②室温でのデータ書き込みにおいて、できる限り低い電流値で書き込める；
  - ③磁性粉末が分散性、配向性に優れる；
  - ④出力、分解能が読み取りエラーを起こさないだけの十分に高い値を示す；
  - ⑤本磁気記録媒体の特徴である一度データを記録すると、室温では容易に書き換えできない性質を示す；
  - ⑥高温、多湿下に放置したときの磁束密度の劣化が小さい；
- という特性を同時に満たす磁気記録媒体とするためには、磁性粉末の体積割合、300Kおよび80Kにおける保磁力、300Kにおける磁束密度、長手方向の角形をバランスよく設定する必要があることがわかる。
- 【0189】これらの因子は相互に関連しており、
- ①磁性層中のMnBi磁性粉末の体積割合の範囲が5~60%；
  - ②16kOeの磁界を印加して測定した保磁力の範囲が、300Kにおいて5000~16000Oe；
  - ③16kOeの磁界を印加して測定した保磁力の範囲が、80Kにおいて100~1500Oe；
  - ④16kOeの磁界を印加して測定した磁束密度の範囲が、300Kにおいて500~2500G；
  - ⑤16kOeの磁界を印加して測定した長手方向の角形の範囲が、0.60~0.95；
- という条件を全て同時に満たして、初めて上記の特性を

もった磁気記録媒体が得られることがわかる。

【0190】《多層および磁性粉末混合磁気カードの作製》MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体は、一度記録すると室温では容易に書き換えられない特徴を有するが、この特徴を他の磁気記録媒体と組み合わせて使用すると、従来の磁気記録媒体にはない斬新な特徴をもった磁気記録媒体が得られる。

【0191】磁気カードに適用する場合を例にあげれば、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの通常の磁気記録用の磁性粉末を用いた磁性層の2種類の磁性層をカード面上の異なる位置に形成すると、一度データを書き込むと書き換えできない固定データと、ユーザーが自由に書き換えできるデータの2種類のデータを有する磁気カードを得ることができる。

【0192】固定データとしては、偽造や改ざんが行われてはいけなカード所有者のIDや暗証番号、カード発行場所や発行年月日などを記録し、書き換え可能なデータとしては、カードの使用履歴を使用の都度記録するなどの利用法が考えられる。

【0193】さらに、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの他の磁性粉末を用いた磁性層を積層するか、あるいはMnBi磁性粉末とCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの他の磁性粉末を混合して使用すると、書き換えできない固定データと、書き換えできるデータの2種類のデータを同一トラック上に多重記録することが可能になる。

【0194】特にこのように多重記録を行えば、磁気カードの印刷領域を狭めることなくデータを記録できるのみならず、書き込まれているデータを解読することが極めて困難になり、極めてセキュリティー性の高い磁気カードが得られる。

【0195】MnBi磁性粉末を用いた磁性層と、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの他の磁性粉末を用いた磁性層の2種類の磁性層をカード面上の異なる位置に形成する場合には、すでに述べた方法により作製したMnBi磁性塗料と、通常磁気記録媒体用に使用されている磁性塗料とを用いて、それぞれ異なる位置に磁性層を形成することにより実現できる。

【0196】そこで、本実施例では、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの他の磁性粉末を用いた磁性層をカード面上の異なる位置に形成する場合、MnBi磁性粉末を用いた磁性層とCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの他の磁性粉末を用いた磁性層を積層する場合、およびMnBi磁性粉末とCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの他の磁性粉末を混合して使用する場合を例にあげて説明する。

【0197】《積層、単層混在カード》MnBi磁性粉末を用いた磁性層をストライプ状に形成しておき、この磁性層を覆うように、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やバリウムフェライト磁性粉末などの磁気記録媒体用に使用されて

いる通常の磁性粉末を用いた磁性層をカード表面全面に形成した例について説明する。

#### 【0193】実施例88

##### (1) 書き換えできない磁性層用塗料の作製

書き換えできない磁性層用塗料としては、実施例64において示したMnBi磁性粉末を用いた磁性塗料を使用した。

##### Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (UCC社製: VAGH)

ポリウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業社製: T-5250)

シクロヘキサノン

トルエン

##### 80重量部

10

6

75

75

この組成物をサンドグラインダーミルにより充分に混練分散させた後、多官能性ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業社製: コロネートL) を5重量部加えて磁性塗料とした。

##### 【0201】(3) 磁性層の作製

まずMnBi磁性粉末を用いた磁性塗料を、厚さ190μmのPETベースフィルム上に、ストライプ状に、乾燥後の厚さが5μmになるように1500Oeの長手配向磁界を印加しながら塗布した。このストライプは幅が5mmで、磁気カードにしたときに、ストライプが磁気カードの長辺に並行になるように形成した。引き続きCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた塗料を、このストライプを覆うようにPETベースフィルム面全面に、乾燥後の厚さが10μmになるように1500Oeの長手配向磁界を印加しながら塗布した。

##### 【0202】(4) 磁気カードの作製

2種類の磁性層を形成した上記のPETベースフィルムをカード形状に打ち抜いて、磁気カードとした。

##### 【0203】(5) 初期化および記録再生

初期化は、前述した方法により行った。すなわちカードを液体窒素に浸すことにより冷却し、このあと速やかに1000Oeの交流磁界を印加して初期化した。信号の記録は以下の方法により行った。

【0204】磁気カードリーダーライター (三和ニューテック社製: CRS-700) を用いて、MnBi磁性粉末を用いた磁性層とCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた磁性層が積層されている部分に、まず書き換えできない固定データとして、記録電流100mAで、(0, 1, 2, 3, 4, )の数字の列を記録した。次に書き換え可能な信号として、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた磁性層のみが形成されている部分に、同じ磁気カードリーダーライターを用いて、記録電流100mAで、(5, 6, 7, 8, 9)の数字列を記録した。

【0205】次に、記録時と同じ磁気カードリーダーライターを用いて、記録データを再生した。その結果、積層部分からは、記録時と同じ(0, 1, 2, 3, 4, )の数字の列を再生できた。またCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた磁性層のみが形成されている部分からは、

【0199】(2) 書き換えできる磁性層用塗料の作製  
書き換えできる通常の磁気記録用の磁性塗料としては、保磁力640Oe、飽和磁化74.5emu/g、平均粒子長さ0.3μmのCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を使用した。

##### 【0200】

(5, 6, 7, 8, 9)の数字列を再生できた。次に改ざんを想定して、記録電流100mAで、積層部分には(5, 6, 7, 8, 9)の数字列を、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた磁性層のみが形成されている部分には(0, 1, 2, 3, 4, )の数字列をオーバーライト記録した。

【0206】再び同じカードリーダーライターを用いて再生した結果、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた磁性層のみが形成されている部分からは、(0, 1, 2, 3, 4)のデータが再生され、正常にデータが書き換えられていることを確認した。

【0207】一方、積層部分は読み取りエラーとなり、データの再生ができなかった。これは、MnBi磁性粉末を用いた磁性層に一度書き込まれたデータは書き換えできないため、MnBi磁性粉末を用いた磁性層に最初に書き込まれた(0, 1, 2, 3, 4)のデータと、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた磁性層にオーバーライトされたデータの(5, 6, 7, 8, 9)が混在し、その結果読み取りエラーを起こしたためである。

【0208】このようにMnBi磁性粉末を用いた磁性層と、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの他の磁性粉末を用いた磁性層の2種類の磁性層をカード面上の異なる位置に形成することにより、一度データを書き込むと書き換えできない固定データと、ユーザーが自由に書き換えできるデータの2種類のデータを有するカードを得ることができる。

##### 【0209】実施例89

実施例88において、Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性塗料に代えて、保磁力2800Oe、飽和磁化64.5emu/g、平均粒子長さ0.6μmのバリウムフェライト磁性粉末を使用した以外は、実施例88と同様の方法により、磁気カードを作製した。このカードについて、記録電流を200mAとした以外は、実施例88と同じデータを記録し、再生した。結果は、実施例88と同じくMnBi磁性粉末を用いた磁性層と、バリウムフェライト磁性粉末を用いた磁性層とが積層された部分は読み取りエラーとなり、バリウムフェライト磁性粉末を用いた磁性層のみが形成された部分は正常に書き換えられていること

を確認した。

【0210】《混合磁性粉末使用および磁性層積層磁気カード》MnBi磁性粉末と、ガンマ酸化鉄磁性粉末、Co含有酸化鉄磁性粉末、Ba-フェライト磁性粉末、Sr-フェライト磁性粉末あるいはFeを主体とする金属磁性粉末等、室温で250～3000Oeの保磁力を有する他の磁性粉末とを混合して使用することにより、またはMnBi磁性粉末を用いた磁性層と上記の磁性粉末を用いた磁性層とを積層することによっても、MnBi磁性粉末だけを用いた磁性層と同様にデータの改ざんが困難という特徴を発揮することができる。即ちMnBi以外の他の磁性粉末、あるいはこの磁性粉末を用いた磁性層のデータが書き換えられても、MnBi磁性粉末あるいはMnBi磁性粉末を用いた磁性層のデータは書き換えられないため、2種類の信号が混在し、通常のリーダーでは読み取り不可となる。

【0211】磁気記録媒体をこのような構成にすることの利点は、既述したように、

①上記の磁性粉末は一般にMnBi磁性粉末に比べて大きな飽和磁化を有するため、MnBi磁性粉末だけを使用した場合に比べて磁気記録媒体の磁束密度が大きくなり、高出力が得られ易い。

②酸化物系の磁性粉末を併用する場合には、これらの磁性粉末には腐食の問題がないため、磁気記録媒体の耐食性がさらに向上する。

③MnBi磁性粉末と他の低保磁力磁性粉末とを併用することにより、データの改ざんが困難という特徴を維持して、データの書き込み電流値を低くすることが可能になる。

④データ記録時に同一トラック上に異なるデータを重ね

Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (UCC社製: VAGH)

ポリウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業社製: T-5250)

シクロヘキサノン

トルエン

80重量部

10 "

6 "

75 "

75 "

この組成物をサンドグラインダーミルにより充分に混練分散させた後、多官能性ポリイソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業社製: ココネートL) を5重量部加えて磁性塗料とした。

【0217】(3) 磁性層の作製

まずCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を用いた上層用の磁性塗料を、剝離層を形成した厚さ30μmのPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmになるように15000eの長手配向磁界を印加しながら塗布した。引き続きこの塗膜の表面に、MnBi磁性粉末を用いた塗料を乾燥後の厚さが10μmになるように15000eの長手配向磁界を印加しながら塗布した。

【0218】(4) 磁気カードの作製

実施例68で説明した方法と同じ方法により、磁性層を磁気テープ状にスリットした後、加熱圧着により、塩ビ

書きし、再生時にフィルター等を通して、データを分離再生することにより、多重記録が可能になる。

の4点である。

【0212】これらの利点の内、①～③の利点はMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体が持っている特徴と基本的には変わるものではない。しかし、④の利点はMnBi磁性粉末と他の磁性粉末とを混合して使用するか、あるいはこれらの磁性粉末を用いた磁気記録媒体を積層することにより初めて実現できるものであり、書き換えできない固定データと、書き換えできるデータの2種類のデータを同一トラック上に多重記録することが可能となる。そこで④の利点を実現するための磁気記録媒体、およびその記録再生特性について説明する。

【0213】実施例90

(積層磁気カードの作製) MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体と他の磁性粉末を用いた磁気記録媒体とを積層して使用することにより、書き換えできない固定データと、書き換えできるデータの2種類のデータを同一トラック上に多重記録できる磁気カードの例について説明する。

【0214】(1) 書き換えできない磁性層塗料の作製  
書き換えできない磁性層用の磁性塗料としては、実施例64において示したMnBi磁性粉末を用いた塗料を使用した。

【0215】(2) 書き換えできる磁性層用塗料の作製  
書き換えできる通常の磁気記録用の磁性塗料としては、保磁力640Oe、飽和磁化74.5emu/g、平均粒子長さ0.3μmのCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性粉末を使用した。

【0216】

基板中に埋め込み、磁気カードとした。

【0219】(5) 初期化および記録再生

初期化は、前述した方法と同じ方法により行った。信号の記録は以下の方法により行った。磁気カードリーダー (三和ニューテック社製: CRS-700) を用いて、まず書き換えできない固定データとして、記録電流200mAで、ビット長さに換算して400μmの正弦波を記録した。この信号を(A)信号とした。次に書き換え可能な信号として、同じ磁気カードリーダーを用いて、記録電流100mAで、ビット長さに換算して100μmの正弦波を記録した。

【0220】信号の再生は、記録時と同じ磁気カードリーダーを用いて、再生信号電圧を求めた。再生出力は、上、下層の信号を分離するために、磁気ヘッドからの出力をバンドパスフィルターを経由させてオシロスコ

61

ープに取り込み、その再生波形の振幅から求めた。なおバンドパスフィルターとしては、測定する周波数を中心にして+100%、-50%の周波数を通過させるようにローパスフィルターとハイパスフィルターの周波数を設定した。

#### 【0221】実施例91

実施例90において、書き換えできる磁性層に使用する磁性粉末を $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末から、保磁力2800Oe、飽和磁化64.5emu/g、平均粒子長さ0.6 $\mu\text{m}$ のバリウムフェライト磁性粉末に変えた以外は、実施例90と同様にして、上層がバリウムフェライト磁性粉末からなる磁性層、下層がMnBi磁性粉末からなる磁性層の構成の磁気カードを作製し、実施例90と同様の方法により信号を記録し、再生した。

#### 【0222】実施例92

実施例90において、書き換えできる磁性層に使用する磁性粉末を $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末から、保磁力3000Oe、飽和磁化74.3emu/g、平均粒子長さ0.5 $\mu\text{m}$ の $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁性粉末に変えた以外は、実施例90と同様にして、上層が $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末からなる磁性層、下層がMnBi磁性粉末からなる磁性層の構成の磁気カードを作製し、実施例90と同様の方法により信号を記録し、再生した。

#### 【0223】実施例93

(混合粉使用磁気カードの作製) MnBi磁性粉末と他の磁性粉末を混合して使用することにより、書き換えできない固定データと、書き換えできるデータの2種類のデータを同一トラック上に多重記録できるカードの例について説明する。

【0224】実施例90において、書き換えできる磁性層用の磁性塗料の組成において、磁性粉末を $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末に変えて $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末とMnBi磁性粉末が重量比で7:3になるように混合した磁性粉末を使用した磁性塗料を調製した。この磁性塗料を剝離層を形成した厚さ30 $\mu\text{m}$ のPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが20 $\mu\text{m}$ になるように1500Oeの長手配向磁界を印加しながら塗布した。その後、実施例90と同様に磁性層を磁気テープ状にスリットした後、加熱圧着により、塩ビ基板中に埋め込み、磁気カードとした。信号の記録再生は、実施例90と同様の方法で行った。

62

#### 【0225】実施例94

実施例93において、 $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末とMnBi磁性粉末の混合割合を重量比で7:3から5:5に変更した以外は、実施例93と同様にして磁性塗料を調製し、磁気カードを作製して信号の記録再生を行った。

#### 【0226】実施例95

実施例93において、混合する磁性粉末を $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末とMnBi磁性粉末から $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末とMnBi磁性粉末に変更し、その混合割合を重量比で7:3とした以外は、実施例93と同様にして磁性塗料を調製し、磁気カードを作製して信号の記録再生を行った。

#### 【0227】比較例8

実施例90において説明した $\text{Co}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉末を用いた磁性塗料のみを用いて、この磁性塗料を剝離層を形成した厚さ30 $\mu\text{m}$ のPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが20 $\mu\text{m}$ になるように1500Oeの長手配向磁界を印加しながら塗布し、磁気カードを作製して信号の記録再生を行った。

#### 【0228】比較例9

実施例91において説明したバリウムフェライト磁性粉末を用いた磁性塗料のみを用いて、この磁性塗料を剝離層を形成した厚さ30 $\mu\text{m}$ のPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが20 $\mu\text{m}$ になるように3000Oeの長手配向磁界を印加しながら塗布し、磁気カードを作製して信号の記録再生を行った。

#### 【0229】比較例10

実施例64に示した、MnBi磁性粉末を用いた磁性塗料を用いて塗膜を作製し、この磁性塗料を剝離層を形成した厚さ30 $\mu\text{m}$ のPETベースフィルム上に、乾燥後の厚さが20 $\mu\text{m}$ になるように1500Oeの長手配向磁界を印加しながら塗布し、実施例91と同様にして磁気カードを作製して信号の記録再生を行った。

【0230】実施例90～95、比較例8～10で得られた磁気カードについて再生出力を調べた結果を表13に示す。また同時に記録データの安定性を調べるために、信号を記録後、4000Oeの直流磁界を印加することによる再生出力の変化を調べた結果も併せて示す。

#### 【0231】



表13

	(A) 信号〔400 $\mu$ m〕を記録後 (B) 信号〔100 $\mu$ m〕を重ね記録	(A) 信号〔400 $\mu$ m〕を記録後 (B) 信号〔100 $\mu$ m〕を重ね記録し、さらに40000eの磁界を印加
実施例90	(A) 信号: 45, (B) 信号: 100	(A) 信号: 40, (B) 信号: 0
・ 91	(A) 信号: 50, (B) 信号: 85	(A) 信号: 40, (B) 信号: 5
・ 92	(A) 信号: 45, (B) 信号: 90	(A) 信号: 40, (B) 信号: 0
・ 93	(A) 信号: 35, (B) 信号: 105	(A) 信号: 30, (B) 信号: 0
・ 94	(A) 信号: 60, (B) 信号: 75	(A) 信号: 50, (B) 信号: 0
・ 95	(A) 信号: 35, (B) 信号: 100	(A) 信号: 30, (B) 信号: 0
比較例8	(A) 信号: 0, (B) 信号: 155	(A) 信号: 0, (B) 信号: 0
・ 9	(A) 信号: 5, (B) 信号: 125	(A) 信号: 0, (B) 信号: 5
・ 10	(A) 信号: 90, (B) 信号: 15	(A) 信号: 70, (B) 信号: 0

【0232】表13から明らかなように、MnBi磁性粉末を用いた磁性層と他の磁性粉末を用いた磁性層を積層した実施例90～92の磁気カードでは、固定信号

(A) に書き換えできる信号(B)を重ね書きしても、固定信号(A)、書き換えできる信号(B)ともに高出力で分離再生できることがわかる。

【0233】また磁性粉末としてMnBi磁性粉末と他の磁性粉末を混合して使用したカード(実施例93～95)においても、固定信号(A)、書き換えできる信号(B)ともに高出力で分離再生できることがわかる。一方Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末のみを用いたカード(比較例8、9)では、(B)信号を重ね書きすると、(A)信号は消去されてしまい、再生することはできない。

【0234】一方MnBi磁性粉末のみを用いたカード(比較例9)では、(B)信号を重ね書きしても、(A)信号は消去されずに残り、書き換えできないことがわかる。これはMnBi磁性粉末を用いた媒体の特徴の一つである。

【0235】次に磁界安定性であるが、MnBi磁性粉末を用いたカード(実施例90～95、比較例10)はいずれも、4000Oeの磁界を印加した後でも、最初に記録した信号(A)は消去されずに残っており、固定データとしての機能を果たしていることがわかる。一方、Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>磁性粉末およびバリウムフェライト磁性粉末のみを用いたカード(比較例8、9)では、4000Oeの磁界を印加すると最初に記録した信号(A)はもとより、後から記録した信号(B)も再生不能なレベルまで消去されてしまうことがわかる。

【0236】さらにMnBi磁性粉末と他の磁性粉末の混合磁性粉末を使用する場合には、実施例93と実施例94の比較からわかるように、MnBi磁性粉末の混合

割合を増加させると、先に記録する固定信号(A)の出力の割合が書き換えできる信号(B)の出力に対して大きくなる。

【0237】本実施例では、磁性層を積層した磁気記録媒体として、MnBi磁性粉末を用いた磁性層も、MnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層もともに厚さを10 $\mu$ mとした例について説明した。しかし、両磁性層の厚さを変えることにより、固定信号(A)と書き換えできる信号(B)の出力割合を任意に変えることはもちろん可能である。

【0238】また本実施例では、磁性層を積層する場合および混合磁性粉末を使用する場合の基本的な構成を述べたものであり、磁性層の表面や裏面、さらに積層する磁性層の間に他の磁性層や撥水層などを目的に応じて形成することはもちろん可能である。

【0239】このように、MnBi磁性粉末を含む磁性層とMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層を積層したり、あるいはMnBi磁性粉末とMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末との混合磁性粉末を含む磁性層を形成して磁気カードとする場合、その形態としては種々の形態があり、前記したようにストライプ状に設ける他、カード全面に設けてもよい。

【0240】また、図16に示すように、カード基板1上にストライプ状のMnBi磁性粉末を含む磁性層2を埋設し、カード基板1およびMnBi磁性粉末を含む磁性層2上にMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層3を積層してもよく、さらに、図17に示すように、カード基板1上にストライプ状のMnBi磁性粉末を含む磁性層2を形成し、この磁性層2を覆うようにMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層3をカード基板1上に形成してもよい。

【0241】また、図18に示すように、カード基板1

上にストライプ状のMnBi磁性粉末を含む磁性層2を挟むようにMnBi磁性粉末を含む磁性層2上にMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層3を形成してもよい。

【0242】さらに、図19に示すように、カード基板1の表面にストライプ状のMnBi磁性粉末を含む磁性層2を埋設形成し、カード基板1の裏面にMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いたストライプ状の磁性層3を埋設形成してもよく、また、図20に示すように、カード基板1の表面にストライプ状のMnBi磁性粉末を含む磁性層2およびMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いたストライプ状の磁性層3を併設するように埋設形成してもよい。

【0243】さらに、図21に示すように、カード基板1の表面全面にMnBi磁性粉末を含む磁性層2を形成し、カード基板1の裏面全面にMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層3を形成してもよく、また、図22に示すように、カード基板1の表裏面全面にMnBi磁性粉末を含む磁性層2を形成し、これらの磁性層2上にさらにMnBi磁性粉末以外の他の磁性粉末を用いた磁性層3を積層形成してもよい。

【0244】《磁気記録媒体の再生装置》これまで説明したようにMnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体（例えば磁気カード）は、一度データを記録すると室温では容易に消去されることのない性質、すなわち記録したデータは容易には改ざんできないという特徴を有している。一方データの読み取りには、特殊な装置は必要とせず、通常のカードリーダーを使用することも大きな特徴の一つである。このようにカードに書き込まれたデータの改ざんが困難であるという特徴は、カードそのものの偽造を防止するための高度な印刷技術等と組み合わせることにより、強力なセキュリティ性を発揮する。

【0245】一方、この磁気カードに記録されたデータが通常の磁気カードと同様の方法により汎用のリーダーを用いて読み取れる特徴は、この磁気カードのデータを他の通常の磁気カードにコピーすることも可能にする。人の目を通さないでカードを使用する用途においては、たとえ偽造カードであっても、記録されているデータが正しいデータであれば、真性カードとしてデータを読み取ってしまう。

【0246】そこでこのようなコピーカードによる再生を防止し、MnBi磁性粉末を用いていた真正な磁気カードのみしかデータを再生することができない再生方法および再生装置について説明する。

#### 【0247】実施例96

再生装置を図23に示す。この再生装置10は、カード挿入口11から挿入した磁気カード12に記録されているデータを読み出すための再生ヘッド13が設置されており、その再生ヘッド13とカード挿入口11の間に500～5000Oeの磁界強度を有する永久磁石14が

設置されている。

【0248】図24に示す再生装置10は、図23で示した装置の永久磁石14の代わりに交流磁界印加用の磁気ヘッド15が配置されている。再生ヘッド13で再生する前にカードにこの磁気ヘッドにより磁界を印加できるようにする。

【0249】図25に示す再生装置は、図23で示した装置の再生ヘッド13に直流バイアス電源16が接続され、その再生ヘッド13によって直流バイアス磁界を印加しながらデータを再生する仕組みになっている。

【0250】本実施例の再生方法および再生装置を用いると、不正使用を目的とした磁気カードのみならず通常の磁気カードのデータも誤って消去してしまう恐れがある。しかしこのようなトラブルは、通常の磁気カードは挿入できないか、あるいは磁界印加前に磁気カードを排出するようにカードの形状に工夫を加えるか、磁気データ以外の識別情報を付加することにより防止することができる。

【0251】図26は、磁気カード12の一部に切欠部17あるいは細孔などを設けて通常の磁気カードと形状的に異ならしめた例を示している。再生装置に挿入した際に前記切欠部17あるいは細孔を例えば光学あるいは機械的に検出し、切欠部17あるいは細孔を有している磁気カードは挿入を許可し、切欠部17あるいは細孔がないカードは直ちに再生装置から排出される。

【0252】図27は、磁気カード12の表面に例えば赤外線あるいは紫外線励起型の蛍光体を含むインクで印刷して識別マーク18を付した例を示しており、この識別マーク18は殆ど透明に近い。この磁気カード12の外観を損ねることはない。この磁気カードを再生装置に挿入した際、前記識別マーク18に赤外線あるいは紫外線を照射して蛍光体を励起せしめ、識別マーク18から発する蛍光を検出することにより、識別マーク18を付した磁気カード12と、そうでない磁気カードを識別する。

【0253】次に本装置を用いて、磁気カードについて記録再生を行った結果について説明する。測定には、前記比較例8～10に示した磁気カードを用いた。比較例10の磁気カードがMnBi磁性粉末を用いたカードで、比較例8および9が通常の磁気記録媒体に使用されている磁性粉末であるCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびバリウムフェライト磁性粉末を用いたカードである。

【0254】まずMnBi磁性粉末を用いたカードを初期化し、データを記録した。初期化は、すでに述べたようにカードを液体窒素に浸して冷却し、このあと速やかに1000Oeの交番磁界を印加して行った。次に、磁気カードリーダーライタを用いて、記録電流：200ミリアンペア、記録密度：210FCI、で矩形波を記録した。また比較例7、8のCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびバリウムフェライト磁性粉末を用いたカードについては、

初期化工程を省いて同様の方法でデータを記録した。

【0255】データの再生であるが、まず信号の記録に用いたリーダライタを用いて初期再生出力を求めた。このリーダライタには磁気ヘッドとしてギャップ長さが20ミクロンのMnZnフェライトヘッドを使用している。

【0256】次に図23に示した構成の再生装置を用いて各カードの再生出力を測定した。この装置の永久磁石14によるカード表面における磁界は約2500Oeである。この再生装置で測定した再生出力の値は、前記のリーダライタを用いて測定した初期再生出力の値に対す

る相対値として求めた。また再生出力の値は、再生波形をオシロスコープで観測し、その振幅から求めた。

【0257】次に図24に示した、永久磁石14の代わりにギャップ長さが40μmのリング型磁気ヘッドを取り付けた再生装置を用いて、同様の測定を行った。このヘッドに周波数が1キロヘルツ、記録電流が100ミリアンペアの電流を流して磁界を印加した。この時の磁界の値は、磁性層の位置で約2000Oeであった。これら2種類の装置を用いた再生出力の測定結果を表14に示す。

【0258】

表14

	装置 (A)	装置 (B)
比較例8の磁気カード 磁性粉末: Co-γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0
比較例9の磁気カード 磁性粉末: バリウムフェライト	0.05	0.11
比較例10の磁気カード 磁性粉末: MnBi	0.88	0.91

【0259】表14から明らかなように、磁気ヘッドで信号を再生する前にMnBi磁性粉末を用いた磁気カードの保磁力よりも小さい磁界を磁性層に印加すると、MnBi磁性粉末を用いた磁気カードにおいては、ほとんど再生出力が変化しないのに対して、通常の磁気記録用の磁性粉末を用いたカードでは、再生出力が著しく低くなることからわかる。

【0260】このことはMnBi磁性粉末を用いた真正な磁気カードに記録されているデータを、一方の通常の磁性粉末を用いたカードにコピーした磁気カードでは、データが消去あるいは破壊されてしまい、読み取り不能となることからわかる。従って、MnBi磁性粉末を用いた真正な磁気カードのデータのみが再生不可能となり、コピーカードによる不整使用を防止できることがわかる。

【0261】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の磁性粉末は、MnBiを主体とする磁性粉末において、磁性粉末の平均粒子径が0.1μm以上20μm以下、16KOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて3000~15000Oeで80Kにおいて50~1000Oe、300Kにおいて16KOeの磁界を印加して測定した磁化量が20emu/g~60emu/gであって、温度60℃、相対湿度90%の環境下に7日間放置したときの磁化量の減少割合が40%以下、金属Biの量が、式

金属Bi / (MnBi + 金属Bi) < 0.5

(但し、金属Biは、BiのX線回折ピークにおける(012)面からのピーク面積であり、MnBiは、MnBiのX線回折ピークにおける(101)面からのピーク面積である。)で表される量であるMnBi磁性粉末であり、さらにその磁性粒子の表面近傍に無機物の被膜を形成したMnBi磁性粉末であって、その製造方法は、粒子径が50~300メッシュのMn粉末またはMnを主体とする粉末およびBiまたはBiを主体とする粉末を、MnおよびBiの含有量がモル比で45:55から65:35になるように予め混合した後、この混合物をプレス成型し、非酸化性あるいは還元性雰囲気中、Biの融点以下の温度で加熱反応させてMnBiとし、次いでこのMnBiを非酸化性雰囲気中で粉碎し微粒子化して行われ、さらに、このようにして得られた磁性粉末を、酸素を含有する雰囲気中で加熱処理し、またさらに酸素を含有する雰囲気および非酸化性雰囲気中で加熱処理しているため、耐食性が著しく向上され、飽和磁化の劣化が極めて少ない。

【0262】また、このようなMnBiを主体とする磁性粉末を磁性層中に含有させて、16KOeの磁界を印加して測定した保磁力が300Kにおいて5000~16000Oeで80Kにおいて100~1500Oe、300Kにおいて16KOeの磁界を印加して測定した磁束密度が500~2500G、長手方向の角形が0.60~0.95であって、温度60℃、相対湿度90%の環

境下に7日間放置したときの磁束密度の減少割合が50%以下である磁気記録媒体、さらに、磁性層中に塩基性官能基を有する結合剤樹脂や塩基性官能基を有する分散剤を磁性層中にさらに含有させ、また、磁性層の表面あるいは磁性層と基体との間に撥水層を設け、さらには、上記のMnBi磁性粉末とともに通常の磁性粉末を用いた磁性層を有する磁気カードなどの磁気記録媒体は、一度記録すると室温では容易に消去されない特徴を有し、磁気カードにおいて大問題であった改ざんを防止することができるとともに、高温、高湿下に長期間保存しても飽和磁化の劣化が極めて少ない。

【0263】さらに、この発明の磁気記録媒体は、室温では保磁力が10000Oe程度以上と極めて高いが、100K程度以下の温度では保磁力が1500Oe程度以下に低くなるという特異な性質を示すため、磁気記録媒体を100K程度以下の低温に冷却して消磁状態にし、その後室温で、磁気ヘッドを用いて信号を記録して、室温では記録データを容易に書き換えできないように、磁気記録媒体再生装置の磁気ヘッドの上流側に、磁性層に対して磁性層の保磁力より小さい直流あるいは交番磁界を印加する磁界印加手段を設けた磁気記録媒体の再生装置を用いて記録再生することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】MnBi磁性粉末の保磁力の温度依存性の一例を示した図である。

【図2】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の初期磁化曲線およびヒステリシス曲線の一例を示した図である。

【図3】MnBi磁性粉末およびCo-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末を用いた磁気カードの再生出力の磁界安定性を調べた図である。

【図4】MnBi磁性粉末の粉碎時間と粒子径の関係を調べた図である。

【図5】MnBi磁性粉末の粉碎時間と300Kにおける保磁力との関係を調べた図である。

【図6】MnBi磁性粉末の粉碎時間と80Kにおける保磁力との関係を調べた図である。

【図7】MnBi磁性粉末の粉碎時間と300Kにおける磁化量との関係を調べた図である。

【図8】MnBi磁性粉末の粉碎時間とS\*との関係を調べた図である。

【図9】S\*の測定方法を説明した図である。

【図10】MnBi磁性粉末を加湿環境下に保持したときのMnBi磁性粉末のX線回折結果を示した図である。

【図11】光電子分光分析によるMnのスペクトルを示した図である。

【図12】光電子分光分析によるBiのスペクトルを示した図である。

【図13】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体への印加磁界と磁束密度の関係図である。

【図14】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の磁束密度と出力との関係図である。

【図15】MnBi磁性粉末を用いた磁気記録媒体の保磁力と改ざん防止機能との関係図である。

【図16】本発明で得られる磁気カードの一例を示す拡大断面図である。

【図17】本発明で得られる磁気カードの他の例を示す拡大断面図である。

【図18】本発明で得られる磁気カードの他の例を示す拡大断面図である。

【図19】本発明で得られる磁気カードの他の例を示す拡大断面図である。

【図20】本発明で得られる磁気カードの他の例を示す拡大断面図である。

【図21】本発明で得られる磁気カードの他の例を示す拡大断面図である。

【図22】本発明で得られる磁気カードの他の例を示す拡大断面図である。

【図23】本発明の実施例に係る再生装置の概略構成図である。

【図24】本発明の他の実施例に係る再生装置の概略構成図である。

【図25】本発明のさらに他の実施例に係る再生装置の概略構成図である。

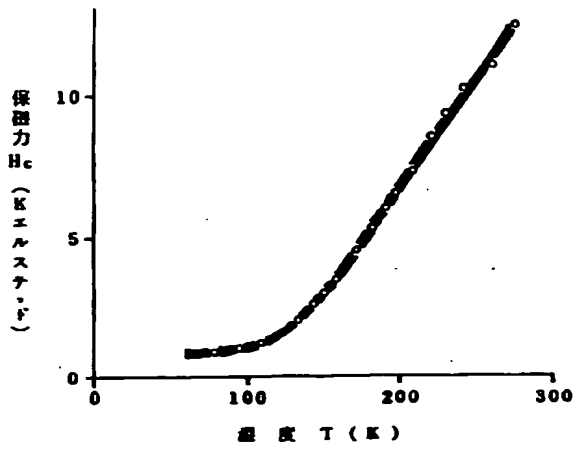
【図26】本発明の実施例に係るカード状磁気記録媒体の平面図である。

【図27】本発明の他の実施例に係るカード状磁気記録媒体の平面図である。

#### 【符号の説明】

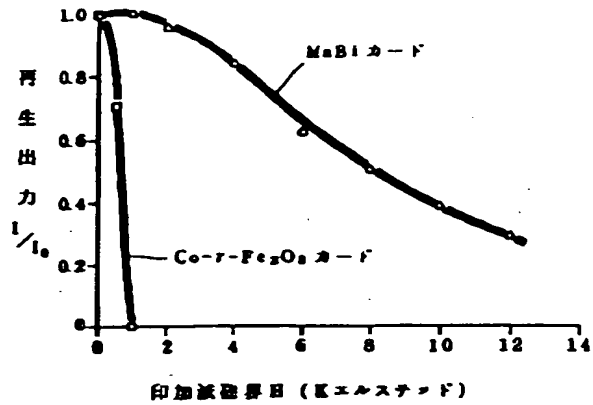
- 1 カード基板
- 2, 3 磁性層
- 10 再生装置
- 12 磁気カード
- 13 再生ヘッド
- 14 永久磁石
- 15 磁気ヘッド
- 16 バイアス電源
- 17 切欠部
- 18 識別マーク

【図1】

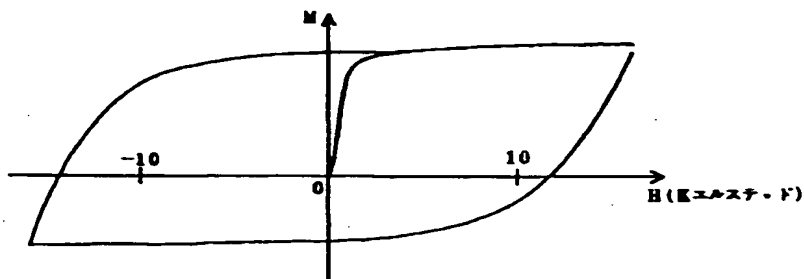


保磁力の温度依存性

【図3】

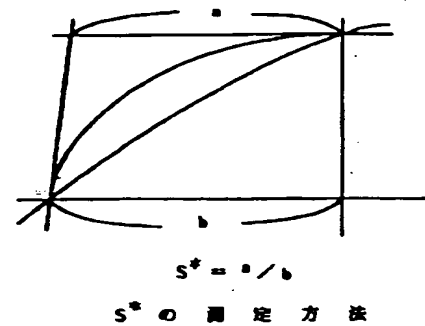
直減減磁界印加後の再生出力の変化  
(横軸は減磁界印加後の出力で規格化して示す)

【図2】

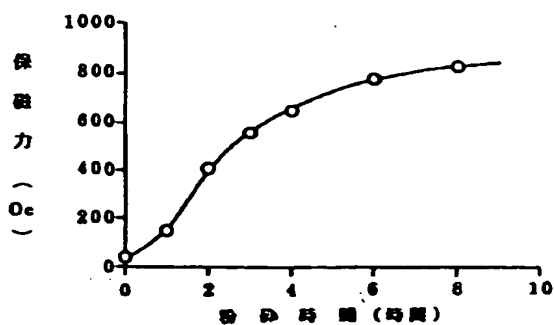


MnBi 長手配向磁界の初期磁化曲線

【図9】

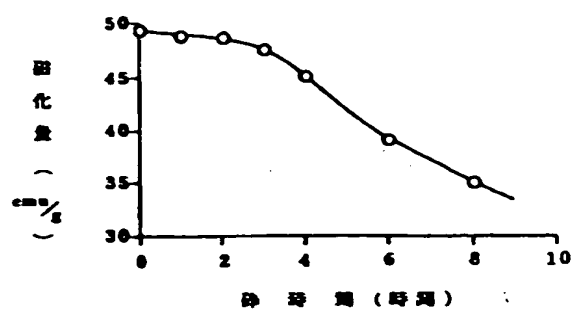


【図6】



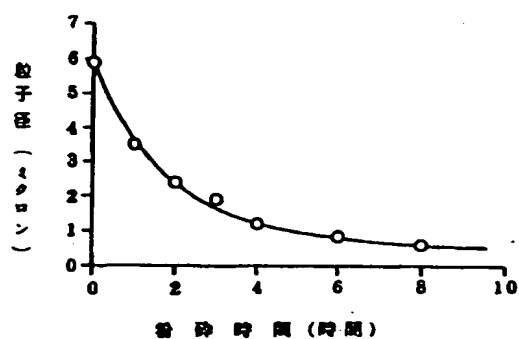
パルス時間と MnBi 磁化粉末の 80 K における保磁力との関係

【図7】



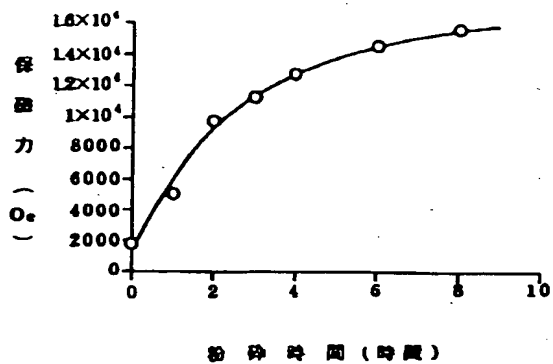
パルス時間と MnBi 磁化粉末の 300 K における磁化量との関係

【図4】



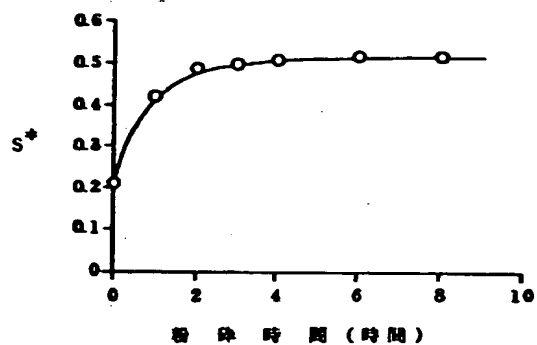
粉砕時間とMnBi磁性粉末の粒子径との関係

【図5】



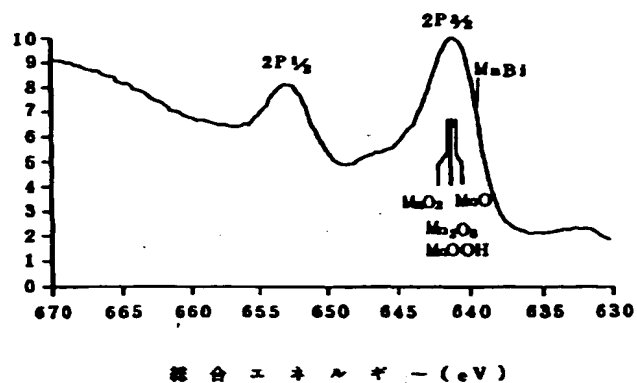
粉砕時間とMnBi磁性粉末の300 Kにおける保磁力との関係

【図8】



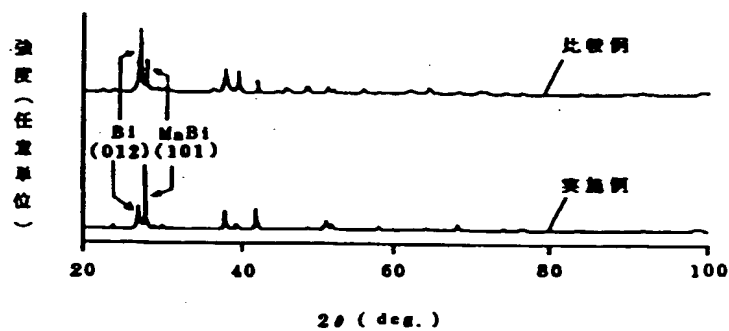
粉砕時間とMnBi磁性粉末のS\*との関係

【図11】



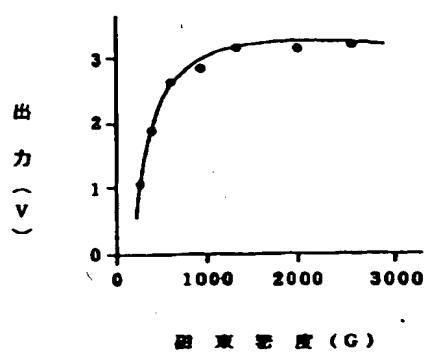
総合エネルギー (eV)

【図10】



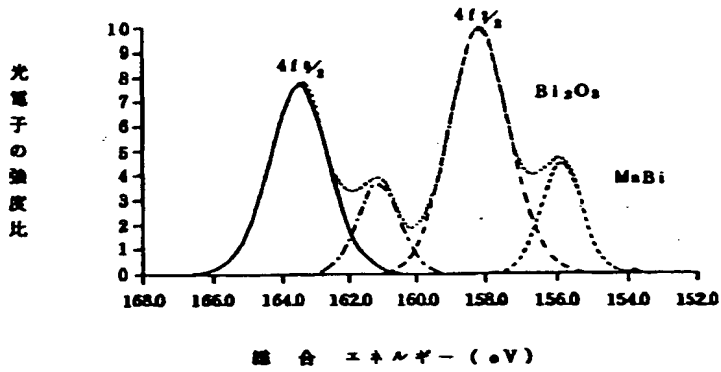
加熱環境下に保持後のMnBi磁性粉末のX線回折図

【図14】

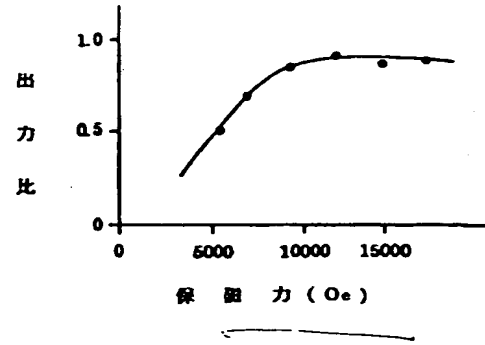


磁束密度 (G)

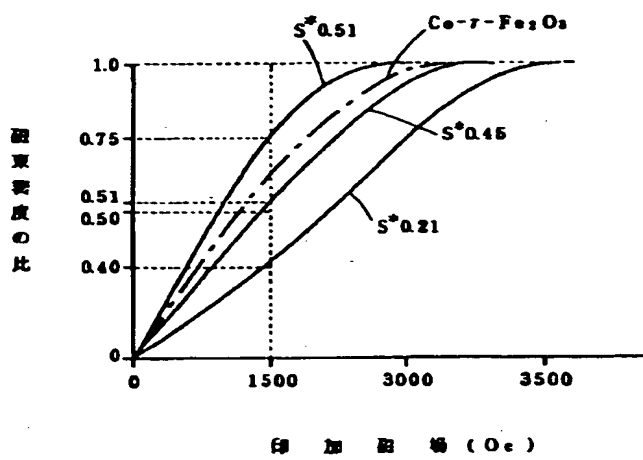
【図12】



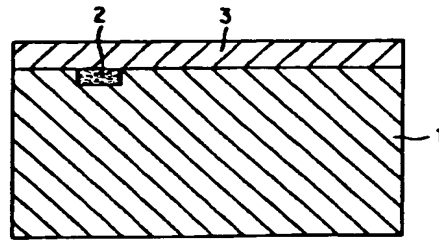
【図15】



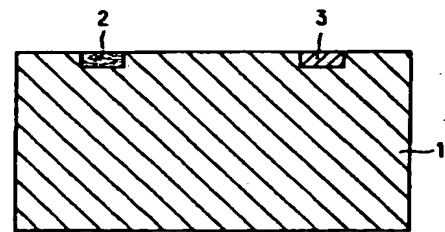
【図13】



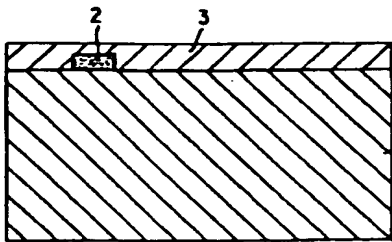
【図16】



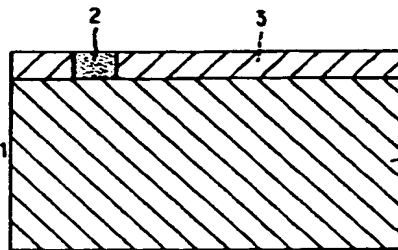
【図20】



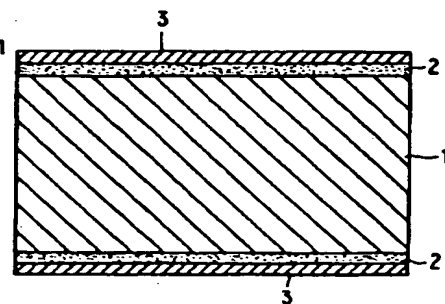
【図17】



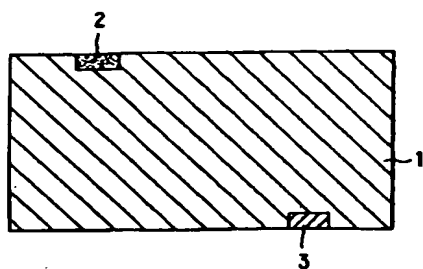
【図18】



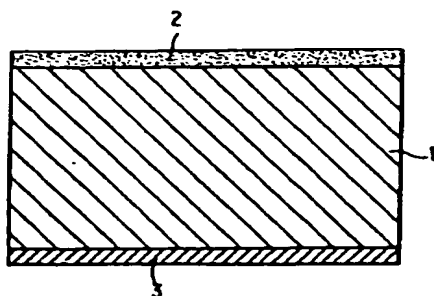
【図22】



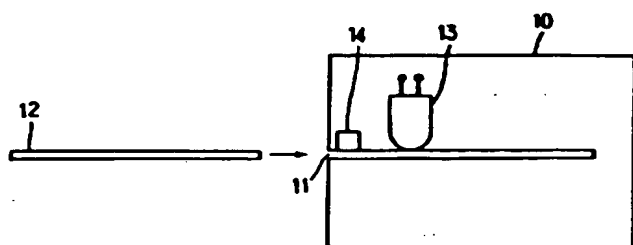
【図 19】



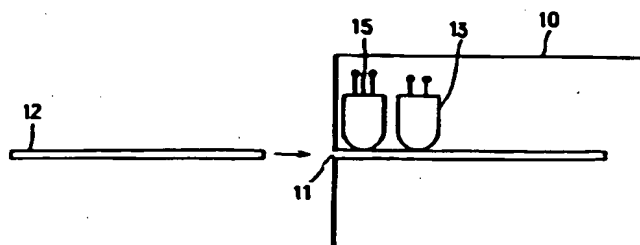
【図 21】



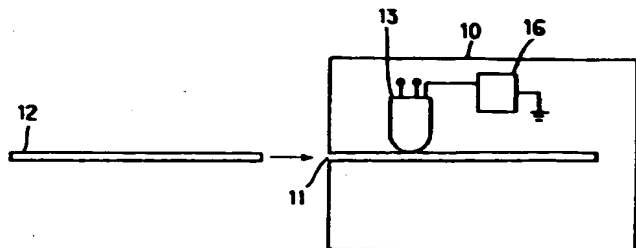
【図 23】



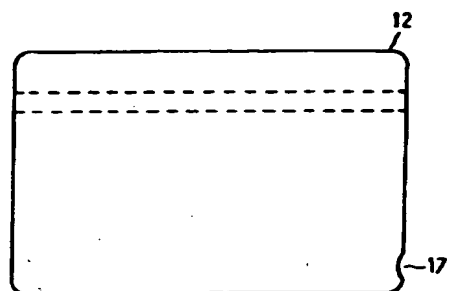
【図 24】



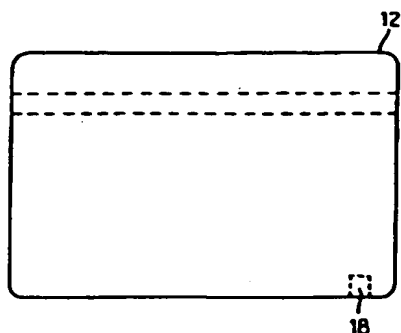
【図 25】



【図 26】



【図 27】





## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平6-192902  
 (32)優先日 平6(1994)7月25日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平6-222418  
 (32)優先日 平6(1994)8月24日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平6-247117  
 (32)優先日 平6(1994)9月14日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平6-247118  
 (32)優先日 平6(1994)9月14日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (72)発明者 末吉 俊信  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
 クセル株式会社内  
 (72)発明者 大谷 紀昭  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
 クセル株式会社内  
 (72)発明者 田川 博文  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
 クセル株式会社内